



Etude du transfert réactif de l'hydrogène au sein de l'argilite intacte

Mathilde Didier

► To cite this version:

Mathilde Didier. Etude du transfert réactif de l'hydrogène au sein de l'argilite intacte. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENU018 . tel-00770176

HAL Id: tel-00770176

<https://theses.hal.science/tel-00770176>

Submitted on 4 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Mathilde DIDIER

Thèse dirigée par **Pr. Laurent CHARLET** et
codirigée par **Dr. Philippe BERNE**

préparée au sein de l'**Institut des Sciences de la Terre** (Université de
Grenoble 1)
dans l'**École Doctorale : Terre, Univers, Environnement**

Étude du transfert réactif de l'hydrogène au sein de l'argilite

Thèse soutenue publiquement le **29 Octobre 2012**
devant le jury composé de :

Dr. Éric PILI

Expert Sénior au CEA, DAM Ile de France

Président du Jury

Dr. Bernhard KROOSS

Chercheur au LEK RWTH, Aachen

Rapporteur

Pr. François GUYOT

Professeur à l'IPGP/IMPMC, Paris

Rapporteur

Pr. Laurent CHARLET

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Directeur de thèse

Dr. Philippe BERNE

Chercheur au CEA, Grenoble

Encadrant de thèse

Dr. Éric GIFFAUT

Ingénieur de recherche ANDRA, Châtenay

Encadrant de thèse

Dr. Jean TALANDIER

Ingénieur de recherche ANDRA, Châtenay

Encadrant de thèse - Invité



Remerciements

Voici le dernier chapitre écrit de ma thèse et certes pas le plus facile, comme la majorité des docteurs peut le confirmer. Cette partie va permettre de remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider de toutes les façons que ce soit au cours de ces trois années de thèse.

Je vais commencer ces remerciements par mon directeur de thèse Laurent Charlet. Laurent qui s'est montré très disponible pendant ces trois années malgré un emploi du temps plus que chargé. Merci pour les conseils, les nombreuses corrections qui ont pris du temps, les répétitions de soutenance et j'en passe. Merci d'avoir permis que cette thèse se passe dans les meilleures conditions. La deuxième personne que je tiens vivement à remercier est Philippe Berne mon encadrant au CEA. Il m'a fait découvrir le transfert de gaz dans les milieux poreux et m'a plus qu'aidée au cours de cette thèse. Merci d'avoir été disponible à chaque fois que j'en avais besoin, merci des coups de téléphone tard le soir pour vérifier si je n'avais pas explosé avec l'hydrogène, merci pour ta gentillesse.

Je remercie ensuite l'entreprise qui a financé ce travail de thèse l'ANDRA ainsi que mes encadrants ANDRA Eric Giffaut et Jean Talandier. Merci de m'avoir accueillie au sein de cette agence et intégrée dans différents groupes de laboratoires. Merci de m'avoir permis de faire cette thèse dans de très bonnes conditions.

Mes remerciements viennent ensuite naturellement aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. Bernhard Krooss et François Guyot, tous deux rapporteurs, qui ont évalué avec intérêt mes travaux de thèse et qui m'ont donnée des remarques pertinentes. Je remercie également Eric Pili d'avoir accepté de présider ce jury de thèse et de s'être intéressé à mon travail.

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans les collaborations que j'ai pu établir tout au long de la thèse. En premier lieu, Jean-Marc Grenèche, le leader de la spectrométrie Mössbauer, qui m'a toujours bien accueillie au cours de mes passages au Mans. Merci pour les nombreuses discussions que nous avons eues avoir et pour les nombreuses analyses Mössbauer. Je remercie également Jocelyne Brendle pour les montmorillonites synthétiques, les différentes analyses réalisées et la visite du laboratoire à Mulhouse. Claudia Mondelli qui m'a fait découvrir l'univers des neutrons même si ce n'est pas forcément évident pour une chimiste. Merci pour ta grande aide pour nos essais, d'avoir accepté de travailler avec nous même si l'étude de l'hydrogène dans les argiles est un vrai challenge et merci pour la super visite d'Oxford. Merci également à Christophe Tournassat, ancien thésard de Laurent et maintenant chercheur émérite au BRGM. Merci pour tes remarques pertinentes, tes conseils et ta disponibilité. Jenny G. Vittillo, du centre NIS à Turin, pour m'avoir initiée à la technique du Sievert et nous avoir permis de réaliser toutes les analyses que nous avons besoin sur nos échantillons. Ceci me permet de remercier également Fabrizio Bardelli pour toute l'aide qu'il a pu m'apportée au cours de ma thèse et elle a été conséquente, tant au niveau des analyses à Turin, des essais neutrons, de notre article (qui j'espère va bientôt être publié). Merci de m'avoir supportée pendant nos nombreux séjours à Turin (j'essayerais de moins parler la prochaine fois que je te verrais!), de m'avoir (presque) appris l'italien... Je tiens également à remercier Antoine Géhin, le cousin, avec qui nous avons écrit un super article sur le Mössbauer (vive la famille!) et qui m'a aidée à mieux comprendre cette technique. Promis, le prochain sera sur les batraciens. Enfin cette thèse n'aurait pas été possible sans le travail

considérable réalisé par Laura Leone à ISTERre et Pierre Boulin au LCSN. Ils ont développé les montages pour cette étude et m'ont bien aidée en début de thèse. Je les remercie vivement.

Les deux paragraphes suivants sont dédiés à mes collègues des deux laboratoires dans lesquels j'ai réalisé ma thèse. Tout d'abord au sein du laboratoire ISTERre, je remercie Delphine pour sa gentillesse, son dévouement pour le labo de géochimie, d'être venue à ma soirée de soutenance (et je sais que c'était un vrai challenge pour toi). Je te souhaite plein de courage pour ton futur et notamment si tu choisis d'être doctorante, je sais que tu vas y arriver. Lionel pour son aide précieuse pour mes essais quand il fallait analyser H_2 au GC tous les jours et pour les supers discussions de ses exploits en montagne qui m'épateront toujours. Sarah pour son rire et sa capacité à travailler dans les deux étages. Merci de faire le transfert de connaissance de ma manip. Je remercie également les chercheurs permanents de géochimie Géraldine, Roland et Stéphane. Alejandro, nouveau chercheur à ISTERre et ancien thésard de Laurent, je pense qu'il va faire avancer à grand pas la science au laboratoire. Je remercie également German, Martine, Nathaniel et Valérie de l'équipe Minéralogie pour leur aide et leur sympathie. Les post-doctorants, Constance, biologiste qui amène un peu de cellules dans ce laboratoire et qui affronte sans peur des caddies remplis pour un pot de thèse, encore un grand merci pour ton aide ; Camille, grande jardinière qui nous a permis d'avoir des salades tout l'été et Lauric, ancien post-doc ISTERre, fan de la NZ et du Dévoluy. Enfin je remercie tous les thésards d'ISTERre qui ont traversé (ou qui traversent encore) les mêmes épreuves que moi comme Jebril, Chris, Jing, Cathy, Regina, Ekaterina, Bastien, Aurore, Petit et Grand Matthieu, Aurélien, Thomas, Agathe, Amir, Virginie, Guénolé, Romain (x2), Lucille, Bérénice, Soumaya... ainsi que mes "cobureaus" qui ont permis d'avoir une bonne ambiance dans le bureau: Dimitri, Fabien, Diane, Cécile, Florent, Isabella et Jean.

Mes remerciements vont maintenant aux collègues du LCSN du CEA Grenoble avec en particulier Sakina, dit Saksak, technicienne d'enfer et fan de Pylones. Merci pour les nombreuses discussions, les repas entre filles et ta bonne humeur ; David, pro du Swagelock, qui m'a tout appris sur les raccords, les clés, la dremel et qui m'a beaucoup aidée pour la mise en place de la manip. Merci également à Daniel, qui forme avec David les experts du LCSN, pour avoir compris à la fin de ma thèse qu'il n'arrivera pas à me rendre méchante, pour le chocolat et l'arrosage des plantes ; Sébastien, pour m'avoir emmenée à "Aubade" et tes supers repas dans ton palais ; Stéphanie D pour ton aide sur l'ATG, bon courage pour ce nouveau travail qui t'attend ; Arnaud pour ta sympathie et ta bonne humeur sans limite ; Christophe pour tes blagues et ta présence au M27 ; Aurélien pour remplir le mur de cartes postales ; Stéphanie B, Sonia, Malika, Caroline B pour les soirées filles et Caroline D, docteur et jeune maman, pour m'avoir encouragée dans la fin. Chloé, ma "cobureau", petite savoyarde pleine d'énergie, merci pour ces moments passés ensemble et ton dynamisme. Je te souhaite plein de belles choses pour la suite. Je n'oublie pas non plus mes collègues thésards qui sont passés avant moi comme Elsa, grande scientifique et grande angoissée également malgré le fait qu'elle a toutes les capacités pour réussir. Tu vois Elsa finalement la vie ce n'est pas si dur que ça. Pierre, footeux, amateur des blindtests et spécialiste du stockage du CO_2 ; Nicolas, mon compagnon de doctorat et de soutien pendant la fin de thèse, tu vois finalement on y est arrivé Nico, félicitations! Et les thésards actuels, Thomas, qui a débuté au LCSN et qui est retourné vers son pays d'origine, les bétons n'ont plus de secrets pour lui ; Thibaut qui n'a pas eu de chance en début de thèse mais qui va très bien s'en sortir et Clément, malgré qu'il vienne de l'ESPCI, fera une belle thèse également. Toutes les autres personnes du laboratoire que je n'ai pas citées mais qui m'ont aidée de quelque manière que ce soit: Olivier (x2), Sylvie, Aurore, Mervyn, Julien (x2), Vanessa, Céline, François, Konstantin, Philippe, Emilie, Rémi, Jo (un

grand merci pour les séries), Sébastien, Simon, Gilles, Amélie, Luana, Véronique (merci pour les repas piscine).

Ensuite ces trois années de thèse ne seraient rien sans tous mes amis qui m'ont permis de me changer les idées. Je ne vais pas énoncer une anecdote pour chacun car je pense que j'en aurais pour 275 pages supplémentaires mais je vais les citer et je pense qu'ils se souviendront aussi des bons moments passés ensemble: Julie alias Mamie, Xav' alias Papy, Carole, Aliénor, Somon, Cyrille, Guillaume, Rémi, Issam, PA, Sandrine, Got, Oliv', Olivier, Moon, Guitou, Mag, Héléna, Flo, Clément, Ludivine, Diana, Marine, Laurie et les amis de plus longue date qui ont toujours été là: Elsa, Antoine, Romi, Bérengère, Bénouche, Nick, Mawich, Milie, Clo, Floflo, Pompom, Anti, Toinou, Aurore, Lisa, Maud, Nanou, Claire, Gagou, Mel, Melo, Fx, Mathew, G2...

Pour clôturer ces remerciements, je tiens à remercier naturellement ma famille qui m'a soutenue et supportée pendant cette thèse. Merci à mon frère Jb, ma belle sœur Aminata, mes tantes, mes oncles, mes grands-parents, mes cousin(e)s et mes parents Titi et Marie-Line. Merci pour votre aide, votre patience (ça y est mes études sont enfin finies) et merci de m'avoir permis d'arriver jusque là.

Résumé

L'hydrogène gazeux va être notamment produit par la corrosion anaérobie des containers dans le stockage géologique de déchets radioactifs. Ce gaz peut avoir un impact sur les propriétés de la couche géologique, du fait d'une part de son caractère réducteur et d'autre part de sa production en continu pendant environ 100 000 ans. Une augmentation de pression locale peut affecter les propriétés fluides dynamiques des transferts en hydrogène. Le caractère réducteur de H_2 peut modifier les propriétés d'oxydo-réduction de l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) et les propriétés hydrauliques de la barrière, et donc (1) sa minéralogie, (2) la spéciation des radionucléides sortant du container et (3) leur transfert. De plus, si le transport de l'hydrogène gazeux est difficile au sein de la couche géologique, l'augmentation de pression pourrait en induire la fissuration et ainsi créer des chemins préférentiels favorables à cette migration.

Un dispositif expérimental a été mis en place afin d'évaluer tant la pression d'entrée de $H_2(g)$ que les paramètres de transport par perméation et diffusion à travers le COx. La pression d'entrée de l'hydrogène gazeux au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien saturé est comprise entre 49 et 63 bar. Sachant que la pression maximale attendue est d'environ 80 bar, on pourra donc avoir un déplacement du gaz dans la roche saturée en eau. Pour une saturation supérieure à 0,90 et avec $T = 23^\circ C$, la perméabilité mesurée est proche de $10^{-23} m^2$ et le coefficient de diffusion de $10^{-12} m^2.s^{-1}$. Ceci laisse donc envisager un déplacement lent de l'hydrogène dans la roche. En première approximation avec la 2^{ème} loi de Fick, on peut dire que 41% de l'hydrogène produit par corrosion va diffuser sur un mètre en 100 000 ans. Il a également été mis en évidence que les paramètres de transport dépendent essentiellement de la saturation de l'échantillon et dépendent peu de la température.

Concernant la réactivité, dans des conditions proches de celles dans le stockage, H_2 va réduire jusqu'à 9 wt% du Fe(III) structural sous $90^\circ C$ et $P_{H_2} = 5$ bar. Cette réaction n'est pas totale et le mécanisme majoritaire va être la sorption de gaz dans nos conditions expérimentales. Les niveaux d'hydrogène ainsi prélevés par le solide atteignent 0,05 wt% à $90^\circ C$ et $P_{H_2} = 0,45$ bar. Ce phénomène dépend fortement de la saturation de l'échantillon en eau du fait de la compétition entre H_2 et H_2O pour se sorber sur les sites de sorption à la surface de l'échantillon. Au total jusqu'à $18 m^3$ de H_2 vont se sorber par m^3 de COx sous $P_{H_2} = 0,45$ bar et $T = 90^\circ C$ en conditions sèches et la sorption sera limitée pour des conditions proches de celles dans le stockage (saturation totale). Ce processus va permettre, en complément du transport de gaz, de diminuer localement la pression en hydrogène.

Mots clés: Hydrogène, Argilite, Réduction, Fe(III) structural, Sorption, Perméation, Diffusion, Saturation, Température, Pression d'entrée

Abstract

Hydrogen gas will be especially produced by anaerobic corrosion of radioactive waste containers in the geological repository. This gas could affect the geological layer (Callovo-Oxfordian) properties, first due to its reductive capacity and then also due to its continuous production for about 100,000 years. The local pressure increase could affect the properties of fluids dynamic of hydrogen transfers. The reductive capacity of H_2 could change the redox properties of the Callovo-Oxfordian and the barrier hydraulic properties, and therefore (1) its mineralogy, (2) the speciation of outgoing radionuclides and (3) their transfer. Moreover, if the hydrogen gas transport is difficult within the geological layer, the pressure increase could cause cracking and create preferential pathways for radionuclides migration.

An experimental device was developed to measure the entry pressure of $H_2(g)$ and transport parameters as permeability and diffusion coefficient through the COx. The entry pressure is estimated to be between 49 and 63 bar. Knowing that the maximum expected pressure is about 80 bar, there may therefore be a displacement of hydrogen gas into the water saturated clayrock. Moreover, for a saturation greater than 0.90 and at $T = 23^\circ C$, permeability is measured to be close to $10^{-23} m^2$ and the diffusion coefficient to be as low as $10^{-12} m^2.s^{-1}$. Therefore hydrogen gas will move slowly in the geological layer. As a first approximation with the 2nd Fick's law, 41% of hydrogen produced by corrosion will spread over one meter in 100,000 years. These transport parameters are found to depend mainly on the sample water saturation and not much on temperature.

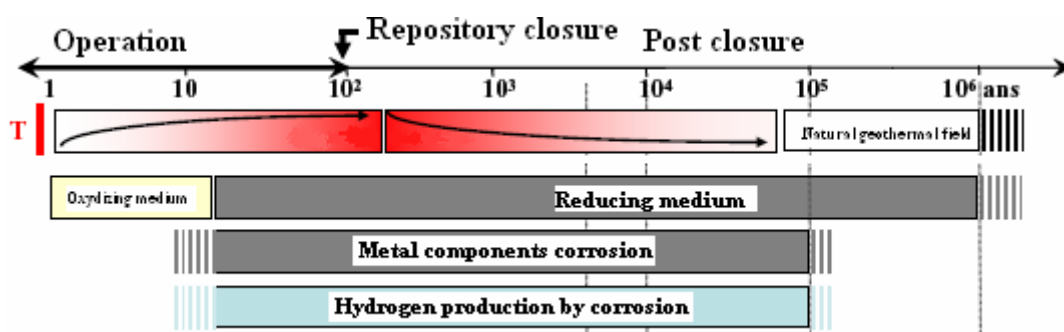
Regarding hydrogen reactivity, under conditions close to those in the storage, H_2 will reduce up to 9 wt% of structural Fe (III) at $90^\circ C$ and $P_{H_2} = 5$ bar. This reaction is not complete and hydrogen gas will mainly sorb on the material, with a sorption up to 0.05 wt% at $90^\circ C$ and $P_{H_2} = 0.45$ bar. This process depends strongly on the water saturation of the sample, because of a competition between H_2 and H_2O to sorb on the surface. As a whole, more than $18 m^3$ of H_2 per m^3 of COx will sorb in dried conditions and this sorption will be limited in conditions similar to those in the storage (for total saturation). This process will allow, during gas transport, to reduce locally the hydrogen pressure.

Keywords: Hydrogen, Clayrock, Reduction, Sorption, Permeation, Diffusion, Saturation, Temperature, Entry pressure, Fe(III)

Executive abstract

Hydrogen is used today in various industrial sectors including refinery and chemical production and this gas is often presented as a promising energy vector for the transportation sector. Indeed hydrogen is one of the most plentiful natural elements on earth and is non-polluting compared to fossil fuels since its combustion does not emit CO₂. Moreover, it has a high energy content: one kilogram of hydrogen gas releases three times more power than gasoline (120 MJ.kg⁻¹ compared to 45 MJ.kg⁻¹). It might play a crucial role in the future. Hydrogen gas is currently studied for various applications; for example its storage is studied for car and urban use, respectively. One of the most promising researches is hydrogen gas storage on porous materials, like for example MOFs (Metal Organic Frameworks), metal hydrides, carbon nanotubes, zeolites, clays...

In addition to these applications, underground storage of hydrogen gas is also studied for civil application as well as nuclear waste storage management. In France, ANDRA (National Agency for the Nuclear Waste Storage Management) studies the feasibility to store the nuclear waste in a geological layer located at a depth of 500 m. After the repository closure, hydrogen gas will be produced due to the reaction between water and stainless steel container during more than 100,000 years (Executive Abstract Figure 1). It is therefore essential to understand the behavior of this gas in the context of the underground repository. The studied geological layer is the Callovo-Oxfordian (COx) clayrock mainly composed of smectite/illite, quartz, carbonates and pyrite. The present study deals with the interaction between hydrogen and this clayrock and includes sorption capacity, reduction of structural Fe(III) and transport parameters (permeation, diffusion and entry pressure) investigations.



Executive Abstract Figure 1: Chronogram of metal components corrosion and thermal transient affecting the repository and its geological environment for the high activity waste (HA) (based on the conventional hundred-year repository construction/operation/closure time diagram) (ANDRA, 2005).

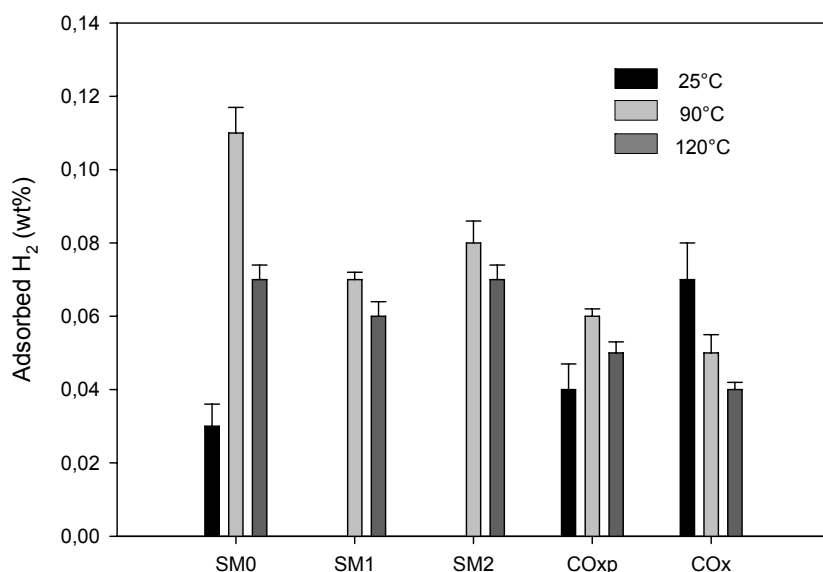
Regarding the interaction experiments, three synthetic Na-montmorillonites with different amounts of Fe(III) are studied as references (SM0: 0, SM1 (SM3): 3.2 and SM2 (SM4): 6.4 wt% Fe(III)). The clay fraction of the COx (named COx pur) obtained via chemical reaction by the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, France) as well as natural clayrock samples (COx in the following) which were collected from boreholes at the ANDRA Meuse/Haute Marne underground research laboratory are also studied. All these samples are powder.

The set-up, for reactivity experiments, includes 1 titanium and 4 stainless steel high pressure-high temperature reactors (max 350°C and 70 bars) connected online with a gas chromatograph (GC). Executive Abstract Figure 2 reports a picture of this set-up.

Two kinds of experiments were performed: (i) experiments run with clay suspensions, where the sample was placed in a NaCl(aq) solution (40 mM), with P_{H_2} equal to 5 bar (100% $H_2(g)$) and $T = 90^\circ C$ and (ii) dry experiments, where the sample was dried before reaction, with a 0.45 bar partial pressure of $H_2(g)$ (Ar/ H_2 (5%) mixture) and $T = 25$ to $120^\circ C$. All these experiments last around 40 days. The headspace of the reactors is sampled at the beginning and at the end of the experiments. After reaction, the samples were studied by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry. The amount of «sorbed» hydrogen on the sample, which includes both adsorbed H_2 and H_2 consumed by reaction with clay iron, was calculated as the difference between the quantity of H_2 before and after the reaction. Results obtained for $H_2(g)$ adsorption on the dry clay samples at three different temperatures (25, 90 and $120^\circ C$) are illustrated in Executive Abstract Figure 3. We can notice that $H_2(g)$ could be adsorbed on the synthetic montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock samples (from 0.05 to 0.11 wt% at $90^\circ C$) in dried conditions. These values are comparable with adsorbed H_2 obtained for reaction with clay suspension (around 0.06 wt%). Regarding synthetic montmorillonites, we can deduce that the amount of adsorbed $H_2(g)$ does not depend on the structural Fe(III) content because there is no correlation between the amount of Fe(III) and the adsorbed $H_2(g)$. This observation could be explained by the fact that the specific surface area of all the synthetic samples is similar. In addition, temperature does not have a consistent impact on the sorption which means that $H_2(g)$ could interact via either Van Der Waals or covalent binding with the surface. Furthermore, experiments performed on hydrophobic materials like talc and kaolinite and on saturated samples showed a competition between hydrogen and water to sorb on the clay materials. Sorption decreases significantly when the sample is saturated and hydrophobic materials sorb more hydrogen compared to montmorillonite which is hydrophilic. Regarding Fe(III) reduction, ^{57}Fe Mössbauer spectrometry did not show any reduction of COx samples for experiments run in dried condition and low partial pressure, while in suspension, we found a 9 wt% reduction of total Fe.

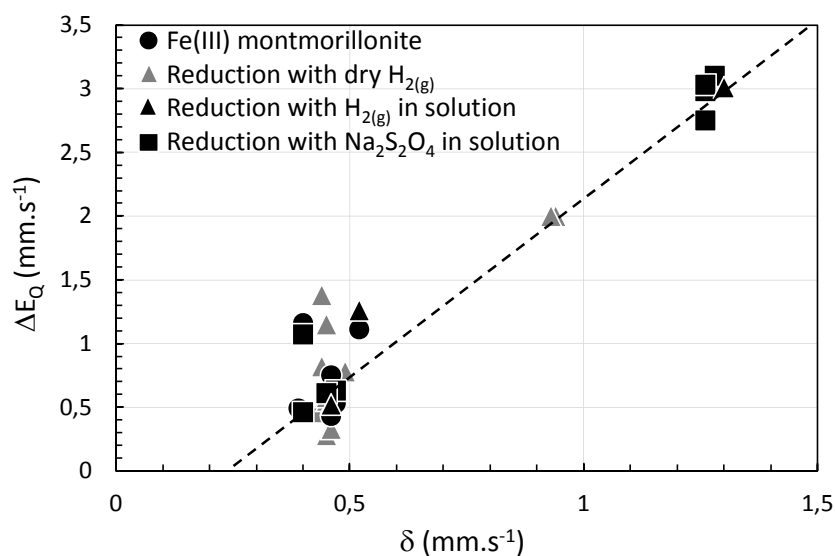


Executive Abstract Figure 2: Experimental set-up for hydrogen gas reactivity experiments on clay materials with a one liter titanium reactor (on the left) and four stainless steel reactors of 300 mL (on the right). The whole system is connected on line with a gas chromatograph through an automated system of valves.



Executive Abstract Figure 3: Hydrogen adsorption values on dry synthetic montmorillonites (SM0, SM1 and SM2), dry Callovo-Oxfordian clayrock (COx) and dry clay fraction of COx (COxp) at $T = 25, 90$ and 120°C after 30-45 days under $P_{\text{H}_2} = 0.45$ bar.

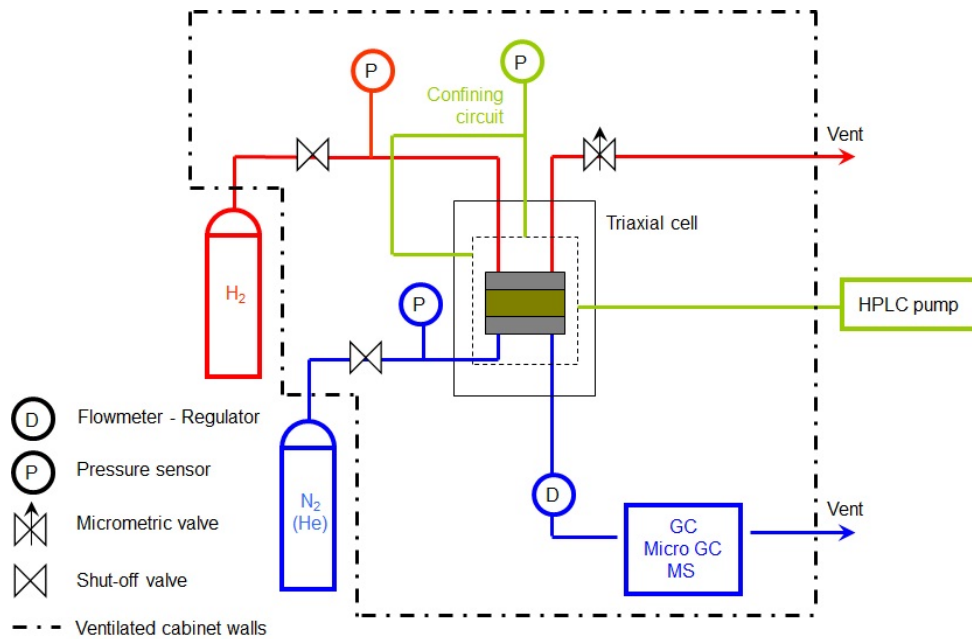
Regarding the synthetic Fe-bearing montmorillonites, we found reduction in both kinds of experiments (dry and in suspension) up to 6 wt%. ^{57}Fe Mössbauer spectrometry highlights different hyperfine parameters from the usual ones for Fe after reduction with $\text{H}_2(\text{g})$ in dried condition (Executive Abstract Figure 4). We could have a partial reduction with a formation of a composite system Fe(III)-Fe(II) like in magnetite. The reduction in dried condition seems therefore to be more complex than in suspension. In order to understand the sorption mechanism, quasi-elastic neutron scattering (QENS) experiments are being performed at $T = 6\text{K}$ to 300K . Preliminary results show the presence of confined hydrogen and its diffusion inside the clay structure. Interpretations of the data are still under way.



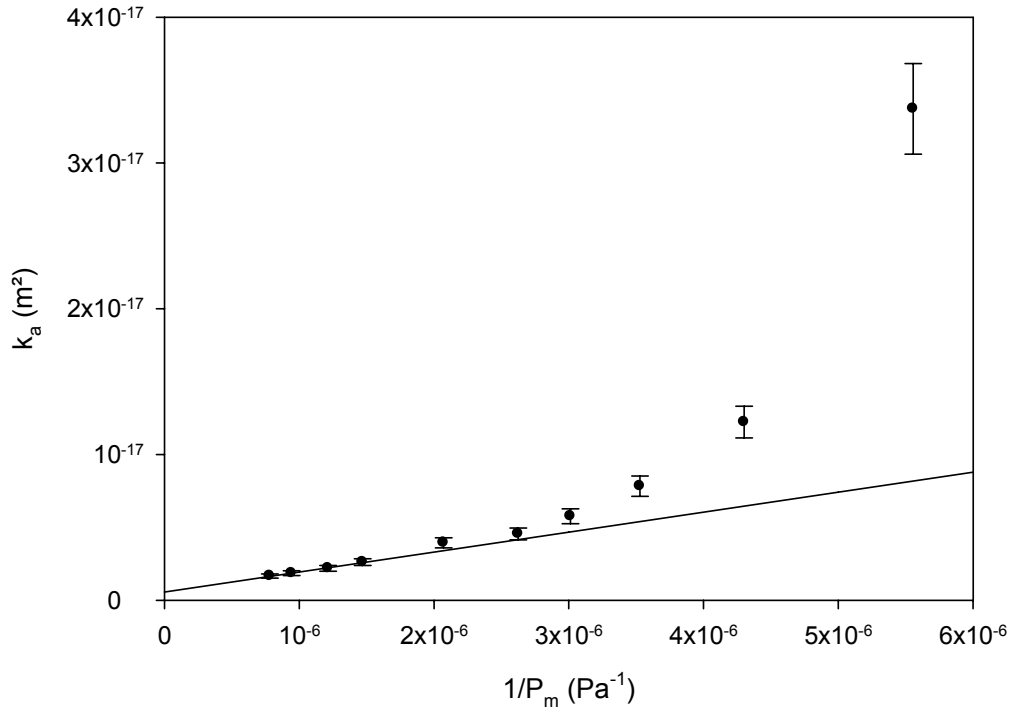
Executive Abstract Figure 4: Dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s⁻¹) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s⁻¹)) of initial and reduced synthetic Na-montmorillonites.

For transport studies, we used the experimental set-up illustrated in Executive Abstract Figure 5 to perform permeation and diffusion experiments on Callovo-Oxfordian samples. Claystone cylinders ($d = 30$ mm and $w = 10$ mm) were saturated under a relative humidity which varied from 0 to 98% either in an inert atmosphere ($N_2(g)$) or in air. Tests involving a pressure gradient allow estimating the permeability of the sample and those using more than one gas with similar pressures provide access to molecular diffusion coefficients. This experimental set-up however does not allow measuring the diffusion coefficient of dissolved gas, unless substantial changes are made.

These experiments are describable by three parameters: the effective permeability coefficient k_{eff} , the Knudsen diffusion coefficient $D_{i,k}$ and the molecular diffusion coefficient $D_{1,2}^e$. Permeability results show a well-pronounced Klinkenberg effect (Executive Abstract Figure 6), which is due to the interaction between gas molecules and solid walls. This effect is more important when permeability is lower than 10^{-18} m^2 , which is the case of COx clayrock.

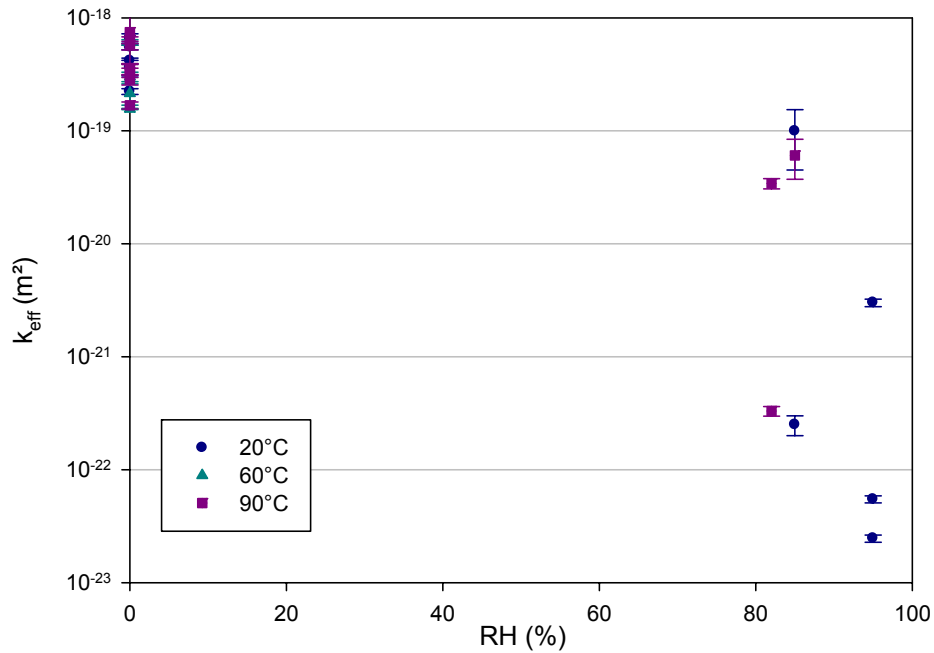


Executive Abstract Figure 5: Experimental set-up for permeation and diffusion experiments.



Executive Abstract Figure 6: Evolution of the apparent permeability coefficient k_a as a function of the inverse of the mean pressure P_m for a dry sample of CO_x EST42145 at $T = 90^\circ\text{C}$ and a downstream pressure $P_{N_2} = 1.5$ bar. The straight line corresponds to that of Klinkenberg.

Executive Abstract Figure 7 gives the evolution of the effective permeability coefficient k_{eff} as a function of the relative humidity (RH) used for saturation, at different temperatures (20, 60 and 90°C). k_{eff} corresponds to the y-intercept of the Klinkenberg straight line (see Executive Abstract Figure 6). Tests at room temperature with a saturation of 0.92 give an effective permeability coefficient $k_{\text{eff}} = 5.5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ and a Knudsen diffusion coefficient of $D_{\text{H}_2, \text{k}} = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ compared to $k_{\text{eff}} = 3.6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ and $D_{\text{H}_2, \text{k}} = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ values when water saturation is close to zero. Saturation has therefore a strong impact on the transport properties of the material, as could be expected. We can notice that temperature does not seem to have a real effect on k_{eff} . The same behavior is observed in the diffusion experiments. Concerning samples saturated under an inert atmosphere, we found $k_{\text{eff}} = 3.3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ at 90°C and $\text{RH} = 82\%$, which is comparable to the value obtained for a similar sample at room temperature with $\text{RH} = 82\%$. This highlights that the permeability and diffusivity strongly depend on the sample saturation condition and not on the temperature. Indeed, saturation under an inert atmosphere avoids the oxidation of the pyrite and so the embrittlement of the sample. An attempt was made to calculate the molecular diffusion coefficient thanks the Dusty Gas Model. Since the model equations are complex, a numerical integration is necessary. Therefore, we used COMSOL software to solve these equations and determine $D_{1,2}^e$. For most samples, the model fails to reproduce our results, which means that the Dusty Gas Model is not well adapted. Nevertheless, for some samples, $D_{1,2}^e$ is the same order of magnitude of the Knudsen diffusion coefficient $D_{\text{H}_2, \text{k}}$.

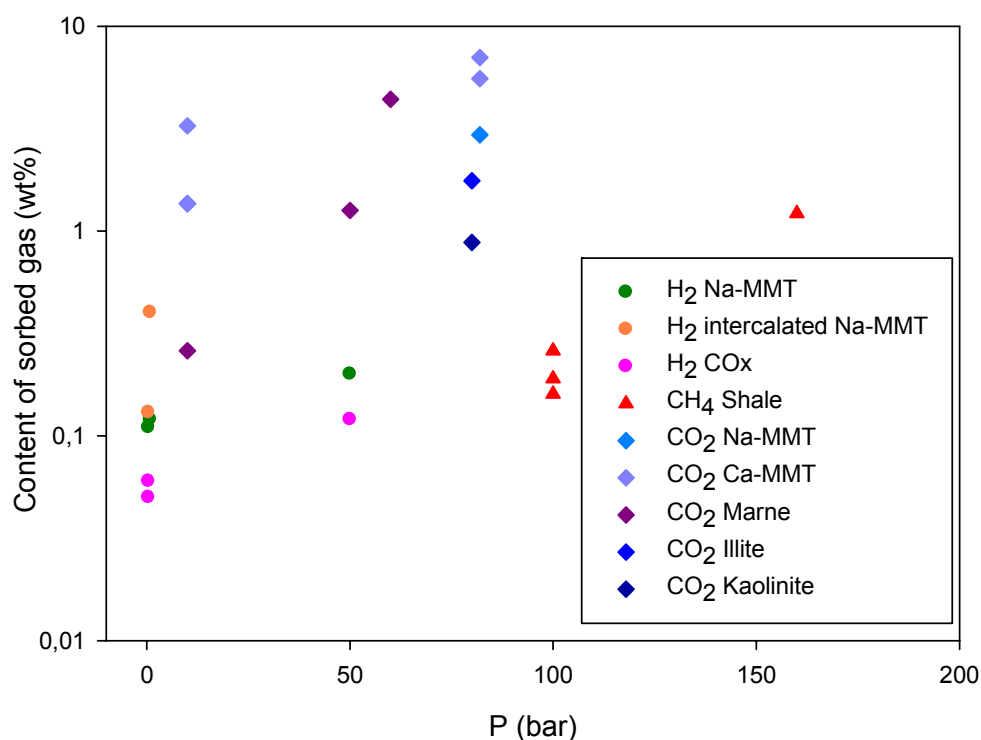


Executive Abstract Figure 7: Evolution of the effective permeability coefficient k_{eff} with relative humidity (RH) at different temperatures ($T = 20, 60$ and 90°C).

Residual pressure experiments were also performed with hydrogen during this work and gave us an approximate value of the entry pressure of this gas through the saturated Callovo-Oxfordian clayrock. We estimated for COx EST42143 sample an entry pressure comprised between 49 and 63 bar. This result is in agreement with previous experiments performed at the British Geological Survey (BGS) and LML (Lille) with $\text{N}_2(\text{g})$ and $\text{Ar}(\text{g})$. Our results also highlight that the sample state is an important part in the success of the test. We have to notice that entry pressure experiments on low permeable materials are difficult to realize and to our knowledge such experiments with hydrogen gas have never been made so far.

After that in order to evaluate the effect of the consolidated state and high hydrogen pressure on structural Fe(III) reduction, ^{57}Fe Mössbauer analysis was performed after the permeation experiment on two samples saturated under $\text{N}_2(\text{g})$ atmosphere under $\text{RH} = 82\%$ at $T = 90^\circ\text{C}$. A little reduction occurs (less than 5 wt%) on one sample and no reduction on the other, even when submitting the sample to more than 40 bar of pure hydrogen for 8 hours. First the effect of $\text{H}_2(\text{g})$ seems to be heterogeneous on clayrock sample. Then this result could be explained by the fact that the samples could be oxidized during their handling (cutting, transport...). Therefore there may be a reduction which was attenuated by this oxidation. In addition, the experiments were performed at 90°C and we highlighted, in the static experiment, that water enhances Fe(III) reduction by $\text{H}_2(\text{g})$. Then the sample saturation decreases during the experiment due to the heating at 90°C and no reduction occurred. These experiments were not very conclusive and to make a real comparison, it would be better to do this high pressure test during a longer time, as low pressure experiments and with a completely saturated sample.

Finally a comparison was done between the sorption capacity of various clay materials with gases like CH_4 , CO_2 and H_2 . These ones are currently studied for different topics, for example CO_2 storage is considered to reduce greenhouse gas emissions, CH_4 for shale gas comprehension and exploitation and H_2 , in this study, for nuclear waste repository management. Despite these quite distant topics, we can notice in Executive Abstract Figure 8 that the sorbed gas content is comparable and specially for CH_4 and H_2 .



Executive Abstract Figure 8: Evolution of gas sorbed content with the pressure for H_2 , CH_4 and CO_2 in various clay materials (MMT: Montmorillonite).

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans la problématique du stockage souterrain des déchets radioactifs. Il porte sur l'étude des conséquences de la production d'hydrogène gazeux dans le stockage.

Au sein du futur stockage géologique, les déchets radioactifs de haute activité vont être placés dans des containers en acier. A la fermeture du stockage, l'eau porale va réintégrer le milieu et entraîner la corrosion de ces containers. Cette corrosion en condition anaérobie va produire une quantité non négligeable d'hydrogène gazeux dont il est nécessaire d'étudier le comportement afin d'évaluer la sûreté du stockage. Plusieurs aspects sont à prendre en compte. Tout d'abord, l'hydrogène gazeux va être produit en continu pendant des milliers d'années et une bulle gazeuse va se créer à l'interface colis de déchet/argilite du Callovo-Oxfordien. Son intégration dans les argilites en paroi va dépendre de sa pression d'entrée, pression à partir de laquelle le gaz commence à pénétrer au sein du milieu poreux entièrement saturé en eau. Ce paramètre doit être évalué afin de comprendre le devenir de cette bulle de gaz. Ensuite l'hydrogène va se déplacer selon différents mécanismes tels que la perméation et la diffusion. Sachant que les conditions de température et de saturation dans le site de stockage vont évoluer dans le temps, les paramètres de transport correspondants doivent donc être déterminés pour différentes températures et degrés de saturation en eau.

L'hydrogène est de plus un réducteur puissant. Il peut donc interagir avec des éléments présents dans l'argilite du COx tels que, par exemple, les ions ferriques présents dans la structure des minéraux argileux. Cette modification de la propriété d'oxydo-réduction de la roche hôte peut alors affecter la minéralogie -et donc l'efficacité- de la barrière, et à terme le devenir des radionucléides, relâchés au bout de milliers d'années, par des réactions de réduction. Enfin, si l'hydrogène gazeux a la capacité de s'adsorber sur le matériau argileux, cela diminuerait la pression en hydrogène et éviterait une réouverture de l'EDZ.

Les résultats de ce travail ne se limitent cependant pas à l'application du stockage géologique des déchets radioactifs. L'étude de la sorption de l'hydrogène gazeux est une thématique importante à l'heure actuelle pour son utilisation en tant que futur vecteur énergétique. Et les essais de transport en hydrogène dans des matériaux peu perméables sont peu développés et permettront de compléter les bases de données obtenus sur le transport d'autres gaz dans le cadre du stockage souterrain de gaz naturel ou de dioxyde de carbone.

Ce mémoire se décline en trois parties. Une première partie développe le **contexte de l'étude**. Elle est composée de trois chapitres :

- Le chapitre 1 présente le concept du stockage géologique des déchets radioactifs développé par l'ANDRA. Ce chapitre met, entre autres, en avant la présentation de l'évolution du stockage dans le temps.
- Le chapitre 2 rappelle les principales lois de transfert de gaz dans les milieux poreux.
- Le chapitre 3 développe la réactivité de l'hydrogène dans le contexte du stockage.

Ensuite la deuxième partie porte sur **l'analyse géochimique des interactions entre $H_2(g)$ et des matériaux argileux** comprenant trois autres chapitres :

- Le chapitre 4 présente une analyse détaillée des échantillons étudiés au cours de cette étude, qui a fait l'objet d'une publication.
- Le chapitre 5 développe l'aspect de la réactivité de $H_2(g)$ avec notamment (1) l'étude de la réduction du Fe(III) structural des argiles et (2) de la sorption de l'hydrogène. Ce chapitre a fait l'objet de deux publications.
- Le chapitre 6 porte sur l'hydrogène en tant que source d'énergie et son stockage nécessaire, avec une comparaison de la sorption de différents gaz, méthane et dioxyde de carbone, dans des conditions similaires de stockage souterrain.

Enfin la troisième partie présente les aspects de **transport de l'hydrogène dans la roche** avec :

- Le chapitre 7 qui se concentre sur l'évolution des paramètres de perméation et de diffusion en fonction de la température et de la saturation.
- Le chapitre 8 met en avant la mesure de la pression d'entrée et notamment par le biais d'essais de pression résiduelle.
- Le chapitre 9 tente d'évaluer l'effet de l'état consolidé du matériau sur la réactivité de l'hydrogène par analyse d'échantillons utilisés pour les essais de perméation. Il constitue donc un lien entre les aspects réactivité et transport.

Pour conclure, un bilan sur les principaux résultats obtenus au cours de ce travail est développé suivi des perspectives de recherche pour une meilleure compréhension du transfert réactif de l'hydrogène gazeux dans le contexte du stockage géologique.

Table des matières

Résumé	4
Abstract	5
Executive abstract	6
Introduction générale.....	13
Table des matières	15
Liste des variables et acronymes	21
Liste des Figures.....	25
Liste des Tableaux.....	31
 Première partie:	
Contexte de l'étude	33
 Chapitre 1 : Le stockage géologique des déchets radioactifs	34
1.1. Classification et solutions actuelles de gestion	35
1.2. Principe du stockage profond	36
1.3. Utilisation d'une barrière argileuse	38
1.3.1. Propriétés des argiles	38
a. Généralités	38
b. Milieu poreux	40
1.3.2. Argilite du Callovo-Oxfordien	41
a. Généralités et porosité	41
b. Minéralogie	43
c. Eau porale	44
1.4. Dynamique du stockage	45
1.4.1. Température.....	45
1.4.2. Production de gaz	46
a. Origine.....	46
b. Conséquences de la présence de gaz	48
c. Relâchement des radionucléides.....	50
1.5. Objectifs de la thèse	50
 Chapitre 2 : Transfert de gaz dans les milieux poreux	51
2.1. Lois d'écoulements : Notion de perméation/advection.....	52
2.1.1. Définition générale	52
2.1.2. Interactions avec la paroi des pores - Effet Klinkenberg.....	53
2.1.3. Cas d'un système biphasique - Effet de la saturation.....	54
2.1.4. Méthodes de détermination expérimentales	56
2.1.5. Effet de la température	58
2.2. Transferts d'espèces au sein d'une phase.....	59
2.2.1. Quelques notions sur la diffusion en phase liquide	59
2.2.2. La diffusion en phase gazeuse	60
a. Définitions	60
b. Interactions avec les pores, le Dusty Gas Model	62
c. Variation avec la température.....	63
d. Méthodes expérimentales de détermination	63

2.3. Pression d'entrée et percée capillaire	65
2.3.1. Définitions	65
2.3.2. Méthodes expérimentales	66
2.4. Bilan sur le transfert en milieu poreux	70
Chapitre 3 : Réactivité de H₂(g) dans le contexte du stockage	71
3.1. Caractéristiques physico-chimiques	72
3.1.1. Généralités	72
3.1.2. Solubilité de l'hydrogène	72
3.1.3 Potentiel d'oxydo-réduction	74
3.2. Réactions avec les espèces présentes au sein de l'argilite de Bure	75
3.2.1. Pyrite	75
3.2.2. Matières organiques	77
3.2.3. Les ions ferriques Fe(III)	77
3.2.4. Eau porale	82
3.2.5. Conteneurs en acier et en titane	83
3.3. Conclusions sur la réactivité de l'hydrogène	84
Deuxième partie:	
Réactivité de l'hydrogène gazeux dans le contexte du stockage	87
Chapitre 4 : Propriétés des matériaux argileux étudiés	88
4.1. Résumé	89
4.2. High Pressure Hydrogen Sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock (Article 1)	90
Abstract	92
1. Introduction	92
2. Materials and methods	93
2.1 Clay samples	93
2.2 Chemical and morphological characterization	94
2.3 Nitrogen adsorption isotherms and thermogravimetric analyses	95
2.4 Hydrogen sorption isotherms	95
3. Results and discussion	95
3.1 Energy Dispersive Spectrometry	95
3.2 X-Ray Diffraction	96
3.3 Thermo-gravimetric analysis	98
3.4 Specific Surface area and porosity	100
3.5 High pressure hydrogen sorption	101
Conclusions	102
Chapitre 5 : Réactivité de l'hydrogène gazeux vis-à-vis de matériaux argileux	105
5.1. Objectifs de l'étude	106
5.2. Montage expérimental et techniques utilisées	106
5.3. L'interaction entre l'hydrogène et les matériaux argileux en conditions sèches	109
5.3.1. Résumé	109
5.3.2. Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays (Article 2)	109
Abstract	110

Experimental section	112
<i>Materials</i>	112
<i>Experimental set-up</i>	112
⁵⁷ Fe Mössbauer spectrometry	113
Results and discussion	114
<i>Hydrogen Adsorption</i>	114
<i>Reactivity of hydrogen gas</i>	115
Environment relevance	118
5.3.3. Essais de sorption à 25°C	121
5.4. L'interaction hydrogène / suspension d'argile	122
5.4.1. Mode opératoire	122
5.4.2. Evolution de la pression partielle d'hydrogène avec la durée de réaction	123
5.4.3. Etude de la réduction du Fe(III) structural	126
5.5. La spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷ Fe	128
5.5.1. Résumé	129
5.5.2. Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ⁵⁷ Fe Mössbauer spectrometry (Article 3)	129
Abstract	130
Introduction	131
Experimental section	132
<i>Materials</i>	132
<i>Reduction with Na₂S₂O₄ and H₂(g)</i>	132
⁵⁷ Fe Mössbauer spectrometry	133
Literature review	133
<i>Structural Fe in natural and synthetic materials</i>	133
<i>Structural or adsorbed Fe on montmorillonites</i>	135
Results and Discussions	136
<i>Reduction of structural Fe(III)</i>	136
Hyperfine parameters for Fe in clay complex systems: Overview of the data	137
Example of a natural system: the Callovo-Oxfordian clayrock	138
5.6. Effet de l'hydrophobicité sur la sorption d'hydrogène gazeux	144
5.6.1. Matériaux étudiés	144
5.6.2. Essais de sorption de H ₂ (g) sur des matériaux argileux avec différents degrés de saturation	145
5.6.3. Essais de sorption de H ₂ (g) sur des matériaux avec différents degrés d'hydrophobicité	146
5.7. Conclusions sur la réactivité de H ₂ (g)	147
Chapitre 6: L'hydrogène gazeux: futur vecteur énergétique?	149
6.1. Production et utilisations industrielles de l'hydrogène	150
6.2. Importance sociétale du stockage	151
6.3. Le principe du confinement de gaz	151
6.3.1. Exemple du CH ₄	151
6.3.2. Exemple du CO ₂	152
6.3.3. Exemple de H ₂	152
6.4. Les matériaux de stockage de gaz	153
6.4.1. Les plus couramment étudiés	153
6.4.2. L'argile comme matériau de stockage et de confinement	158
6.5. Les mécanismes de sorption de gaz	160

6.5.1. Principe	160
6.5.2. Isothermes de sorption de H ₂ à T = 77K	162
6.5.3. Essais de diffusion des neutrons	165
a. Théorie	165
b. Premiers résultats	168
6.6. Comparaison entre la sorption de H ₂ , CH ₄ et CO ₂ sur des matériaux argileux	171
Troisième partie:	
Essais de transfert de l'hydrogène à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien	177
Chapitre 7 : Essais de transfert de l'hydrogène gazeux à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien compacte	
178	
7.1. Dispositif expérimental	179
7.2. Echantillons de Callovo-Oxfordien étudiés	182
7.3. Saturation des échantillons	185
7.4. Tests de perméation	186
7.4.1. Protocole expérimental	186
7.4.2. Exploitation des résultats	188
7.4.3. Incertitudes	191
a. Evaluation des incertitudes expérimentales	191
b. Calcul de l'incertitude sur la mesure de k _a	192
7.4.4. Effet de la température	192
7.4.5. Effet de l'humidité relative	195
7.5. Tests de diffusion	198
7.5.1 Protocole expérimental	199
7.5.2. Exploitation des résultats	199
7.5.3. Incertitudes sur la mesure de D _{app} et D _{i,k}	200
7.5.4. Effet de la température	201
7.5.5. Effet de l'humidité relative	202
7.6. Conclusions sur le transfert de gaz	205
Chapitre 8 : Essais de mesure de pression résiduelle en hydrogène	
Estimation de la pression d'entrée de H₂(g)	206
8.1. Méthodes de détermination	207
8.2. Mesure de la pression résiduelle	207
8.2.1. Montage expérimental	207
8.2.2. Essais réalisés et résultats	209
a. C5B111	209
b. C5B143	211
c. C5B182	214
d. C5B173	215
e. C5B163	217
8.3. Conclusions sur la pression d'entrée de l'hydrogène au sein du COx	217
Chapitre 9 : Effet de l'état consolidé sur la réduction de Fe(III) structural par l'hydrogène gazeux	
219	
9.1. Méthodes expérimentales	220

9.1.1. Préparation des échantillons	220
9.1.2. Conditions expérimentales	220
9.2. Résultats des essais de perméation.....	221
9.3. Résultats de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe	222
9.4. Conclusions sur l'effet de l'état consolidé sur la réactivité du COx	225
Conclusions générales	226
Perspectives	229
Références bibliographiques	232
Annexes	244
Curriculum Vitae	275

Note sur les publications issues de cette thèse

Cette thèse se présente entre autres sous forme d'articles. Les publications issues de ce travail sont présentées ci-dessous:

Article 1: **High pressure hydrogen sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock**, Mathilde Didier, Fabrizio Bardelli, Jenny G. Vitillo, Jocelyne Brendle, Anne Catherine Faust, Laurent Charlet and Eric Giffaut, soumis à *Applied Clay Science* en décembre 2011.

Article 2: **Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays**, Mathilde Didier, Laura Leone, Jean-Marc Greneche, Eric Giffaut and Laurent Charlet, publié dans *Environmental Science & Technology* le 20 février 2012, v. 46, p. 3574-3579.

Article 3: **Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry**, Mathilde Didier, Antoine Géhin, Jean-Marc Grenèche, Laurent Charlet and Eric Giffaut.

Article 4: **Expériences de transfert de l'hydrogène gazeux à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien**, Mathilde Didier, Jean Talandier, Philippe Berne et Laurent Charlet, Actes du Colloque Transfert, Lille, Mars 2012, *Hermès Publications*, N° ISBN: 978-2-915913-28-6.

Liste des variables et acronymes

Notation

A	Constante pour le calcul du coefficient de Bunsen	/
a	Activité chimique de l'espèce étudiée	/
B	Constante pour le calcul du coefficient de Bunsen	/
b_k	Coefficient de Klinkenberg	Pa
B_{hf}	Magnetic Hyperfine Fields	T
C_i	Concentration de l'espèce i	mol.m^{-3}
D_i	Coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{i,j}$	Coefficient de diffusion moléculaire pour un mélange binaire i,j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_i^e	Coefficient effectif de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{i,j}^e$	Coefficient effectif de diffusion pour un mélange binaire i,j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{i,k}$	Coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_d	Coefficient de diffusion de gaz dissous	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_M	Diamètre des sphères du milieu poreux	m
e	Epaisseur de l'échantillon	m
E_h	Potentiel d'oxydo-réduction	V
E_h°	Potentiel standard du couple Red/Ox	V
E	Energie à l'instant t	eV
E_o	Energie initiale	eV
ΔE	Différence d'énergie entre l'instant initial et l'instant t	eV
ΔE_Q	Eclatement quadripolaire	mm.s^{-1}
F	Constante de Faraday	C.mol^{-1}
f	Taux de recouvrement des sites d'adsorption	/
h	Constante de Planck	J.s
k	Perméabilité	m^2
k_a	Perméabilité apparente	m^2
k_r	Perméabilité relative	/
k_{eff}	Perméabilité effective	m^2
k_{eau}	Perméabilité à l'eau	m^2
K_H	Constante de Henry	$\text{mol.Pa}^{-1}.\text{m}^{-3}$
K_{ow}	Coefficient de partage eau/octanol	/
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
k	Vecteur d'onde	/
M	Masse molaire	kg.mol^{-1}
m	Paramètre de Van Genuchten	/
m_i	Masse de l'espèce i	kg
m_n	Masse d'un neutron	kg
m_{exp}	Masse de l'échantillon à HR donnée	kg
m_{sec}	Masse de l'échantillon à sec	kg
m_{sat}	Masse de l'échantillon après saturation sous HR = 100%	kg
N	Flux molaire	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
N_i^T	Flux molaire total	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
N_i^D	Flux molaire du composant i dû à la diffusion	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
n	Nombre d'électrons échangés	/
n_o	Nombre de moles à l'instant initial	mol
n_x	Nombre de moles à l'instant t	mol
pe	Potentiel de l'électron	/
P	Pression	bar

P_c	Pression capillaire	bar
P_i	Pression partielle de l'espèce i	bar
P_m	Pression moyenne	bar
P_e	Pression d'entrée	bar
P_{res}	Pression résiduelle	bar
q	Vitesse de Darcy	$m.s^{-1}$
Q	Débit	$m^3.s^{-1}$
\vec{Q}	Vecteur de diffusion	\AA^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_c	Rayon de courbure de l'interface	m
r	Rayon	m
S	Section droite de l'échantillon	m^2
S_h	Constante de Sutherland	K
S_a	Salinité	$g.L^{-1}$
$T_{1/2}$	Période radioactive	années
T	température	K
V_i	Volume molaire du composant i	$m^3.mol^{-1}$
V_o	Volume de gaz à l'instant initial	m^3
V_x	Volume de gaz à l'instant t	m^3
v_o	Vitesse initiale	$m.s^{-1}$
v	Vitesse à l'instant t	$m.s^{-1}$
V_1	Volume d'eau en amont de la cellule	m^3
V_2	Volume d'eau en aval de la cellule	m^3
w	Teneur en eau massique	/
wt%	Pourcentage massique	/
x	Fraction molaire	/

Lettres grecques

β	Coefficient de solubilité de Bunsen	/
δ	Déplacement isomérique	$mm.s^{-1}$
ε	Porosité	/
Γ	Largeur à mi-hauteur	$mm.s^{-1}$
γ	Angle de mouillage	°
λ_m	Libre parcours moyen	m
λ	Longueur d'onde de la radiation	m
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
μ_g	Potentiel chimique des gaz	J
Ω	Volume	m^3
ρ	Masse volumique	$g.cm^{-3}$
σ	Tension superficielle	$N.m^{-1}$
τ	Tortuosité	/
θ	Saturation	/
θ_r	Saturation relative	/
υ	Volume de diffusion atomique	/

Indices

l	Phase liquide
g	Phase gazeuse
i, j	Composants du mélange
t	Total
o	Référence
st	Structural
eff	Effectif

c	Capillaire
∞	Intrinsèque pour un échantillon sec

Opérateur

$\overrightarrow{\text{grad}}$	Gradient
--------------------------------	----------

Acronymes utilisés

AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs
BET	Brunauer Emmet et Teller
BGS	British Geological Survey
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BS	Bas Spin
BSR	Réduction Bactérienne des Sulfates
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CEC	Capacité d'Echange Cationique
COx	Callovo-Oxfordien
DCB	Dithionite Citrate Bicarbonate
DFT	Density Functional Theory
DGM	Dusty Gas Model
DM	Débitmètre Massique
DRX	Diffraction des Rayons X
DWNTs	Double Walled carbon NanoTubes
EDZ	Excavation Damaged Zone
FA	Faible Activité
FMA	Faible et Moyenne Activité
GC	Gas Chromatography
μGC	Micro Gas Chromatography
GR	Green Rust
HA	Haute Activité
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	Humidité Relative
HS	Haut Spin
ILL	Institut Laue Langevin
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
IS	Isomer Shift
ISTerre	Institut des Sciences de la Terre
LCSN	Laboratoire de Chimie et Sécurité des Nanomatériaux
LDH	Layer Double Hydroxides
LML	Laboratoire de Mécanique de Lille
LUNAM	L'Université Nantes Angers Le Mans
MA	Moyenne Activité
MAS-NMR	Magic Angle Spinning – Nuclear Magnetic Resonance
MCZ	Maximum Clay Zone
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MFS	Maximum Flooding Surface
MMT	Montmorillonite
MOFs	Metal Organic Frameworks
MS	Mass Spectrometer
MWNTs	Multi-Walled carbon NanoTubes
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
Oh	Octaédrique

ONIOM	Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular Mechanics
PDE	Partial Differential Equation
PDID	Pulsed discharge ionization detector
QENS	Quasi-Elastic Electron Scattering
RH	Relative Humidity
sccm	Standard cubic meter per minute
SEM-EDS	Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray spectroscopy
SI	Supporting Information
SM	Spectromètre de masse
SSA	Surface spécifique
SWNTs	Single Walled carbon NanoTubes
TCD	Thermal Conductivity Detector
Td	Tétraédrique
TFA	Très Faible Activité
TGA-DSC	Thermo-Gravimetric Analysis – Differential Scanning Calorimetry
TSR	Thermo Réduction des Sulfates
UNGG	Uranium Naturel Graphite Gaz
URL	Underground Research Laboratory
VC	Vie Courte
VL	Vie Longue
VTC	Vie Très Courte
WF	Weak Ferromagnetic

Liste des Figures

Liste des figures hors publications

Figure 1 : Alvéole de stockage des déchets HA et schéma du surconteneur en acier des déchets vitrifiés HA (ANDRA, 2005)	37
Figure 2 : Alvéole de stockage des déchets MAVL et schéma du surconteneur des déchets B (ANDRA, 2005).....	38
Figure 3 : Structure minérale de base des argiles (a) Structure tétraédrique (b) Structure octaédrique	38
Figure 4 : Représentation symbolique des trois familles de feuillets argileux.....	39
Figure 5 : Représentation schématique d'une couche d'argile minérale ou feuillet (A), d'une particule ou feuillet fait à partir d'un assemblage de couches (B), d'un agrégat avec la représentation des pores interparticulaire et interfoliaires (C) et d'un assemblage d'agrégats renfermant un espace interagrégat (D) (Bergaya et al., 2006)	41
Figure 6 : Coupe géologique du site du laboratoire souterrain de Bure (ANDRA, 2005).....	42
Figure 7 : Modèle de la porosité des argilites du Callovo-Oxfordien (d'après les mesures de porosimétrie mercure et les courbes d'adsorption d'azote) (ANDRA, 2005)	43
Figure 8 : Evolution thermique dans et autour d'une alvéole de déchets HA, la courbe rose correspond à la température au niveau du colis et la courbe violette à celle à mi-distance entre alvéoles (à environ 34 m du colis) (ANDRA, 2005)	46
Figure 9 : Micrographie en coupe d'un échantillon d'acier XC38 après corrosion anaérobie à 90°C pendant 328h en présence d'une argile FoCa7 et d'une eau de site granitique (Bataillon et al., 2001)	47
Figure 10 : Schéma des différents mécanismes de transport de gaz au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Dissolution et convection diffusion (A) ; Ecoulement bi-phasique (B) ; Micro-fissuration (C) ; Fracturation (D) (ANDRA, 2005)	49
Figure 11 : Représentation schématique de la variation des perméabilités relatives liquide k_{rl} et gazeuse k_{rg} en fonction de la saturation au sein d'un milieu poreux non saturé (Scanlon et al., 2002)	55
Figure 12 : Représentation schématique de la variation de la perméabilité relative gazeuse k_{rg} en fonction de la saturation au sein d'un milieu poreux non saturé	56
Figure 13 : Cheminement possible d'une molécule dans un milieu poreux donné. Effet de la tortuosité	60
Figure 14 : Cellule de diffusion de Wicke-Kallenbach (gauche) et Graham (droite) avec A et B deux gaz, 1 : disque poreux, 2 : échantillon, 3 et 4 : compartiments aval et amont, 5 : vannes, 6 : chromatographe en phase gazeuse, 8 : débitmètre (Soukup et al., 2008).....	63
Figure 15 : Définition de l'angle de mouillage entre phase liquide, solide et gazeuse.....	65
Figure 16 : Principe du phénomène de percée capillaire et de réimbibition avec P_{en} : pression d'entrée, P_b : pression de percée et P_r : pression résiduelle (les phases gazeuse, liquide et solide sont représentées en blanc, gris et bleu respectivement) (Bachaud, 2010).	66

Figure 17 : Expérience de mesure de pression d'entrée de H_2 dans une smectite calcique avec l'évolution de flux de sortie en eau correspondant (Gallé, 2000).....	67
Figure 18 : Schémas expérimentaux pour la mesure de la pression résiduelle	68
Figure 19 : Courbe typique obtenue du débit de liquide en fonction du temps avec la méthode dynamique de mesure de pression d'entrée (Egermann et al., 2006)	69
Figure 20 : Dépendance du logarithme de la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau en fonction de la température et de la pression (swvp : pression de vapeur saturante). Les symboles proviennent de données expérimentales et les courbes sont issues des calculs de Stefánsson et Seward basés sur les équations d'état pour les gaz (Stefánsson et Seward, 2003).	73
Figure 21 : Potentiels d'oxydo-réductions de quelques couples dans des eaux naturelles à pH 7 (flèche haute du couple) et pH 8 (flèche basse du couple),	75
Figure 22 : Images MEB a) Pyrite après nettoyage au bain à ultrasons c) Pyrite après 300h de réaction à 150°C et $P_{H_2} = 8$ bar avec des précipitations de pyrrhotites en surface (Truche et al., 2009a).....	76
Figure 23 : Réduction des ions Fe^{3+} structuraux avec un front de réduction dans le cas d'une nontronite « idéale » (figure de gauche) ou aléatoirement au niveau des structures octaédriques (figure de droite) (Komadel et al., 2006).....	79
Figure 24 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une nontronite NG-1 à différents stades de réduction. Les valeurs indiquent le pourcentage de Fe(III) réduit en Fe(II) (Komadel et al., 1990).	81
Figure 25 : Spectre Mössbauer d'une nontronite initiale (A) et réduite (B) à 90K. Les pics 1 et 6 (B) correspondent aux espèces de Fe(II) (Komadel et al., 1990)	82
Figure 26 : Banc expérimental pour les essais de réactivité de $H_2(g)$ avec des matériaux argileux, muni d'un réacteur d'1L en titane (à gauche) et d'un ensemble de 4 réacteurs de 300 mL en acier inoxydable (à droite). L'ensemble de ces réacteurs sont reliés à un chromatographe en phase gazeuse via un système automatique de vannes.....	108
Figure 27 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène en fonction du temps pour les différents échantillons étudiés mis dans une solution NaCl(aq) (40 mM). Un essai à vide (courbe violette) et un essai sans argile (courbe en pointillé) ont été réalisés pour estimer l'effet du système {réacteur + solution NaCl(aq)} sur la sorption.	124
Figure 28 : Evolution de E_H (V) en fonction du temps pour l'essai avec la suspension de COx et $H_2(g)$ à $P_{H_2} = 0,102$ bar.	126
Figure 29: Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 77K de l'échantillon SM3 avant réaction (à gauche) et après réaction (à droite) en suspension dans NaCl(aq) à 40 mM sous une pression $P_{H_2} = 0,1$ bar pendant 47 jours. Les correspondances des différents doublets de couleur sont expliquées dans la suite du texte.	127
Figure 30 : Teneur en H_2 sorbé à différentes valeurs d'humidité relative. Les températures utilisées sont les suivantes: $T = 25^\circ C$ pour $HR = 0\%$, $T = 35^\circ C$ pour $HR = 95\%$ et $T = 30^\circ C$ pour $HR = 98\%$. Pour $HR = 98\%$, la teneur sorbée est proche de 0 pour les échantillons de COxp et COx EST35058. Pour SM1 à $HR = 0\%$, le système a présenté une fuite.	146
Figure 31 : Exemple d'une structure de nanotube de carbone	154
Figure 32 : Représentation schématique de la cellule principale de la zéolithe NaA	155

Figure 33 : Représentation schématique d'un hydrure métallique (Botzung et al., 2008)	155
Figure 34 : Portion de la structure cristalline du MOFs $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8]_2(Mn-BTT)$ avec $H_3BTT = \text{benzène-1,3,5-tri}(1H\text{-tétrazole})$ avec des pores de 10 Å de diamètre. (orange : Mn, vert : Cl, bleu : N et gris : C) (Murray et al., 2009).....	156
Figure 35: Structure d'une Na-Montmorillonite avec a: domaine de l'interfoliaire qui inclut les cations Na^+ échangeables et les molécules de H_2O , b : feuillet et d : couche d(OO1) de 12,1 Å d'épaisseur (Cygan et al., 2004).....	159
Figure 36 : Isothermes d'adsorption et de désorption de $H_2(g)$ à $T=77K$ pour différents échantillons d'argiles avec respectivement CO_x pur : CO_x purifié, MMT + Fe : SM1, CO_x bulk : CO_x EST42143 compact et Kaolinite de Géorgie. La teneur sorbée (mass sorption en wt%) tient compte de l'essai à vide réalisé à l'hélium. (Bardelli et al. en préparation).....	163
Figure 37: Isothermes d'adsorption de $H_2(g)$ à 77K sur des montmorillonites synthétiques intercalées avec des polycations d'aluminium à différentes concentrations (10, 30, 90 et 150 mmol _{Al} .dm ⁻³ .g ⁻¹ _{argile}) (Gil et al., 2009).....	164
Figure 38 : Interaction entre un neutron (noir) avec une vitesse initiale v_0 et un vecteur d'onde initial k_0 et un atome (bleu). Le neutron après le choc avec l'atome présente une vitesse v et un vecteur d'onde k . $Q(\text{Å}^{-1})$: différence de moment angulaire entre l'état initial et l'état final.	166
Figure 39 : Diagramme $\Delta E=f(Q)$ d'un essai de diffusion de neutrons à 6 K et $E = 20$ meV avec le système $\{H_2 + \text{montmorillonite SM0}\}$	167
Figure 40 : Représentation schématique de pics quasi-élastique et inélastique. La courbe en pointillé correspond à la fonction de résolution expérimentale ($S(Q,\omega)$: fonction de diffusion cohérente)	168
Figure 41 : Spectre obtenu pour l'essai avec la montmorillonite synthétique SM0 à $T = 300$ K pour le blanc (courbe verte) et avec l'hydrogène gazeux à $P = 40$ bar (courbe rouge) ..	170
Figure 42 : Spectre obtenu pour l'essai avec la montmorillonite synthétique SM0 à $T = 6$ K pour le blanc (courbe noire) et avec l'hydrogène solide (courbe rouge)	170
Figure 43 : Evolution des teneurs en gaz sorbé pour H_2 , CH_4 et CO_2 avec la pression pour différents matériaux argileux	174
Figure 44 : Schéma de la cellule triaxiale pour les tests de perméation (Boulin et al., 2008)	180
Figure 45 : Schéma simplifié du montage utilisé pour les essais de perméation et de diffusion	181
Figure 46: Echantillon de CO_x utilisé pour les essais de transport ($d = 30$ mm et $e = 10$ mm)	183
Figure 47: Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m pour un échantillon sec de CO_x EST42145 à 90°C et avec une pression aval $P_{N2} = 1,5$ bar.....	189
Figure 48 : Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m pour un échantillon de CO_x EST42143 saturé sous HR = 98% ($\theta = 0,94$) à 20°C et avec une pression aval $P_{He} = 1,6$ bar.....	190

Figure 49: Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m (Pa^{-1}) pour un échantillon sec de COx EST42143 pour différentes températures ($T = 23, 60$ et 90°C) avec $P_{\text{aval}} = P_{\text{atmosphérique}} = 1$ bar	193
Figure 50 : Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m (Pa^{-1}) pour un échantillon sec de COx EST42143 pour différentes températures ($T = 23, 60$ et 90°C) avec $P_{\text{aval}} = 1$ bar (zoom sur la partie hautes pressions)	194
Figure 51 : Evolution du coefficient de perméabilité effectif k_{eff} (m^2) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C).....	195
Figure 52 : Evolution du coefficient de Klinkenberg b_k (Pa) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C).....	197
Figure 53: Evolution du coefficient de diffusion de Knudsen D_k ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C).....	198
Figure 54 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) avec la pression P (bar) pour un échantillon sec de COx EST42145 à $T = 23^\circ\text{C}$	199
Figure 55 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) avec la pression P (bar) pour un échantillon sec de COx EST42143 à différentes températures (23, 60 et 90°C).....	201
Figure 56 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la pression pour différentes valeurs de saturation à $T = 23^\circ\text{C}$ avec les saturations correspondantes calculées	202
Figure 57 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la pression pour différentes valeurs d'humidités relatives (HR) à $T = 90^\circ\text{C}$	204
Figure 58 : Schéma simplifié du montage pour la mesure de la pression résiduelle. L'échantillon (en vert-jaune) a été saturé pendant un mois avec NaCl(aq) à 50 mM.....	208
Figure 59 : Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B111 avec une pression initiale imposée en $\text{H}_2(\text{g})$ de 55 bar.	210
Figure 60: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B143 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 49,4 bar.....	212
Figure 61 : Schéma simplifié de la cellule avec l'échantillon saturé en eau. $V_{1,0}$ et $V_{2,0}$ représentent les volumes initiaux amont et aval respectivement et V_1 et V_2 les volumes amont et aval à un instant t au cours de l'essai de pression résiduelle.....	213
Figure 62: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B182 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 63 bar	214
Figure 63: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B173 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 55,1 bar (a), après vidange de la partie aval (b) et après augmentation de 8 bar de la pression amont (c)	216
Figure 64 : Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B173 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 58 bar (a) et après vidange de la partie aval (b)	217
Figure 65 : Spectre Mössbauer du ^{57}Fe enregistré à $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ et à 77K de l'échantillon C3H31a après réaction avec $\text{H}_2(\text{g})$ (doublet vert : Fe(II) (HS), doublet bleu : Fe(III) (HS) et doublet rouge : Fe(II) (BS))	224

Liste des figures des publications

Article 1 :

FIGURE 1. Diffraction patterns of synthetic Na-MMTs with different iron content (SM0, SM1, and SM2) and natural COx samples (COx_{pure} and COx_{raw}).....97

FIGURE 2: TGA (top panel) and DSC (bottom panel) curves of the studied samples. The total mass loss for the samples is 20.4%, 20.2 %, 11.7%, 8.4%, and 20.3% for SM0, SM1, SM2, COx_{pure}, and COx_{raw}, respectively.....99

FIGURE 3: Left panels: nitrogen sorption isotherms (solid symbols: adsorption; open symbols: desorption) as obtained at -196°C. Right panels: pore size distributions (pillared clay NLDFT model).....101

FIGURE 4: High pressure volumetric measurements of the hydrogen sorption performed on synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (COx_{raw} and COx_{pure}) at 90°C....102

Article 2:

Figure 1: Hydrogen adsorption values on synthetic montmorillonites (SM0, SM1 and SM2), Callovo-Oxfordian clayrock (COx) and purified COx (COxp) at T = 90°C and 120°C after 30-45 days under P_{H2} = 0.45 bar. The amount of adsorbed H₂ is calculated from gas chromatography analyses. The gas adsorption is the same for SM1 as for SM3 as well as for SM2 and SM4.....114

Figure 2: 77K Mössbauer spectra of SM1 and SM2 samples (upper part of the figure) after reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 31 days experiment. 77K Mössbauer spectra of SM3 and SM4 samples (lower part of the figure) before (left pictures) and after (right pictures) reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 42 days experiment. The corresponding values of the isomer shift, linewidth and quadrupolar splitting estimated from the fitting model applied to the spectra are reported in SI. The corresponding spectra recorded at larger velocity (+/- 12 mm/s) are also reporting in SI.....116

Figure 3: 77K Mössbauer spectra of purified COx before (left picture) and after (right picture) reaction with hydrogen gas at 90°C under 0.46 bar and 42 days experiment. The corresponding values of the isomer shift, linewidth and quadrupolar splitting estimated from the fitting model applied to the spectra are reported in SI.....117

Article 3:

Figure 1: Structural iron in various solid phases; dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s⁻¹) and ΔEQ quadrupole splitting (mm.s⁻¹)).....134

Figure 2: Structural and adsorbed Fe in synthetic and natural montmorillonites ; dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s⁻¹) and ΔEQ quadrupole splitting (mm.s⁻¹)).....135

Figure 3: Dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s^{-1})) of initial and reduced synthetic Na-montmorillonites.....	136
Figure 4: Dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ : isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupolar splitting (mm.s^{-1})) for various Fe environments - structural, adsorbed and reduced Fe in synthetic and natural systems. \times : hyperfine parameters of COx samples before and after reduction.....	137
Figure 5: ^{57}Fe Mössbauer spectrum recorded at 77K of the Callovo-Oxfordian clayrock COx EST40959 before reduction, D1 : Fe(II) (HS), D2 : Fe(III) (HS) and D3 : Fe(II) (LS).....	137

Liste des Tableaux

Liste des tableaux hors publications

Tableau 1 : Classification des déchets et leur mode de gestion (www.andra.fr)	36
Tableau 2 : Classification des types de pores en fonction du diamètre effectif (Rouquerol, 1994)	40
Tableau 3 : Composition minéralogique moyenne provenant du forage EST205 pour une profondeur comprise entre 489 et 508 mètres (Gaucher et al., 2004).....	44
Tableau 4 : Composition mesurée de l'eau porale de la formation du Callovo-Oxfordien (Gaucher et al., 2009).....	45
Tableau 5 : Conditions expérimentales et résultats de sorption de $H_2(g)$ pour les essais réalisés à $T = 25^\circ C$ sur les échantillons secs.	121
Tableau 6 : Conditions expérimentales pour les essais en solution effectués à $T = 90^\circ C$	123
Tableau 7 : Données Mössbauer pour SM3 avant et après réaction en suspension avec $H_2(g)$ (δ : déplacement isomérique, Γ : largeur à mi-hauteur, ΔE_Q : éclatement quadripolaire).....	127
Tableau 8: Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) de différentes espèces minérales obtenue à l'aide de l'approximation BET à $N_2(g)$ dans la gamme de pression standard ($0,05 < P/P_o < 0,2$).....	144
Tableau 9 : Résultat de sorption de $H_2(g)$ pour les essais réalisées à $T = 90^\circ C$ sur des échantillons secs.....	147
Tableau 10 : Echantillons utilisés pour la mesure de l'isotherme d'adsorption de H_2 à 77K avec leur volume déterminé expérimentalement.....	163
Tableau 11: Comparaison des résultats de la littérature des essais de sorption de CO_2 , CH_4 et H_2 sur des matériaux argileux à différentes T et P (avec w: teneur en eau massique) ...	172
Tableau 12: Comparaison des caractéristiques des montages utilisés au cours de la thèse de P. Boulin et de ce travail	181
Tableau 13 : Inventaire des carottes de COx fournies par l'ANDRA	184
Tableau 14: Résumé des humidités relatives (HR) utilisées pour les essais de transport.....	185
Tableau 15 : Valeurs des paramètres de Klinkenberg k_{eff} et b_k à différentes T pour un échantillon sec de COx EST42143	194
Tableau 16 : Correspondance entre les humidités relatives ($>80\%$) utilisées pour saturer les échantillons pour les essais de diffusion et la saturation réellement obtenue.....	203
Tableau 17 : Résumé des essais de pression résiduelle.....	218
Tableau 18: Paramètres hyperfins (δ , ΔE_Q et Γ) obtenus à 77K pour les échantillons de COx EST40959 avant et après essai de perméation en $H_2(g)$ ($\langle \rangle$: valeur moyenne)	223

Liste des tableaux des publications

Article 1:

TABLE 1. Nominal (as determined from the synthesis protocol) structural formulae of the synthetic Na-MMTs.....93

TABLE 2. Relative elemental composition (wt%) of synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (CO_{x_{raw}} and CO_{x_{pure}}) clay samples obtained from EDS analysis. All values refer to the K α fluorescence line and are normalized to 100%.....96

TABLE 3. Interlayer spacing of synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (CO_{x_{raw}} and CO_{x_{pure}}) calculated from the position of the first reflection (001) in the diffraction patterns. The maximum of the intensity was calculated by fitting the peaks with a pseudo-Voigt function. The error on the determination is estimated to be about 0.5 Å.....97

TABLE 4. Specific surface area of the synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (CO_{x_{raw}} and CO_{x_{pure}}) of studied samples evaluated following the BET and Langmuir approximations in the standard pressure range ($0.05 < P/P_0 < 0.2$).....100

Article 2:

Table 1: Chemical formulae and Fe content (wt%) of studied synthetic montmorillonites (SM1 and SM3 come from the same experimental procedure but not from the same batch as well as SM2 and SM4).....112

Première partie:

Contexte de l'étude

Chapitre 1 : Le stockage géologique des déchets radioactifs

L'industrie nucléaire produit des déchets radioactifs avec une radioactivité plus ou moins élevée. Pour les déchets présentant une forte activité, le stockage en couche géologique profonde est aujourd'hui considéré comme une solution de référence pour de nombreux pays dans le monde (Suède, Japon, Suisse, USA, Finlande, Chine, France...) (source IRSN). Dans ce premier chapitre sont présentés les différents déchets ainsi que leur traitement actuel en France avec la description du site de stockage profond choisi par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs) et son évolution dans le temps.

1.1. Classification et solutions actuelles de gestion

D'après l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), un déchet radioactif est défini comme « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue, et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ». Ces déchets sont classés selon deux critères : l'activité et la période radioactive.

L'activité correspond au nombre de désintégrations par seconde au sein d'une matière radioactive. Son unité est le Becquerel (Bq), qui est défini par une désintégration par seconde. Cette activité produit des rayonnements (α , β , γ) plus ou moins intenses et dangereux pour les organismes vivants.

La période radioactive ($T_{1/2}$), appelée également demi-vie, est définie comme le temps au bout duquel l'activité initiale d'un isotope est divisée par deux.

Selon ces deux critères, les déchets sont classés en trois catégories, les déchets de faible et moyenne activité (FMA-VC et FA-VL) ne renfermant que des rayonnements β et γ à vie courte et moyenne (< 31 ans) ; les déchets MA-VL de moyenne activité à vie longue renfermant des isotopes susceptibles de produire des rayonnements α de longue période ; enfin, la catégorie HA de haute activité (HA) (ANDRA, 2009).

Les déchets radioactifs sont gérés différemment selon leur période et leur activité. Le Tableau 1 résume la classification des déchets radioactifs en fonction de leur gestion.

Les déchets à vie très courte (VTC) voient leur activité décroître rapidement, ils sont donc gérés par la société qui les a produits, puis traités comme des déchets classiques.

Les déchets de très faible activité (TFA) proviennent majoritairement du démantèlement des installations nucléaires et des industries classiques, ils sont composés de déchets inertes tels que bétons, gravats, terres... La solution retenue pour ces déchets consiste en un stockage de surface au centre de Morvilliers (Aube). Le volume total de ces déchets est estimé à 750 000 m³ en 2020.

Les déchets de faible et moyenne activité vie courte (FMA-VC) sont issus des opérations de maintenance (vêtements, outils...) et du fonctionnement des centrales (traitement effluents liquides et gazeux). Le stockage de surface est également choisi pour ces déchets dans le centre de Soullaines (Aube). En 2020, leur volume atteindra 10⁶ m³ pour une capacité de même volume. Les déchets TFA et FMA-VC représentent près de 60% du volume total des déchets radioactifs produits.

Les déchets de faible activité vie longue (FA-VL) proviennent des premières expérimentations radioactives avec du radium et des premiers réacteurs utilisant du graphite (UNGG : Uranium Naturel Graphite Gaz). La gestion à long terme de ces déchets est encore à

l'étude, un stockage à faible profondeur est une solution envisagée. Le total cumulé en 2020 sera de 89 000 m³, ce qui correspond à cette date à 6% environ du volume total des déchets.

Tableau 1 : Classification des déchets et leur mode de gestion (www.andra.fr)

Activité	Durée de vie		
	Vie très courte (VTC) période radioactive < 100 jours	Vie courte (VC) période radioactive ≤ 31 ans	Vie longue (VL) période radioactive > 31 ans
Très Faible Activité (TFA)		Déchets TFA Stockés en surface au Centre de stockage TFA de l'Aube.	
Faible Activité (FA)	Déchets VTC Gérés sur place par décroissance radioactive. Ils sont ensuite gérés comme des déchets classiques.	Déchets FMA-VC Stockés en surface au Centre de stockage FMA de l'Aube qui a succédé au Centre de stockage de la Manche, aujourd'hui fermé et sous surveillance.	Déchets FA-VL Centre de stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2019.
Moyenne Activité (MA)			Déchets MA-VL Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2025.
Haute Activité (HA)	Déchets HA Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2025.		

Les déchets HA et MA-VL représentent moins de 5 % du volume des déchets radioactifs français mais concentrent plus de 99 % de la radioactivité totale de ces déchets. Ils proviennent pour l'essentiel de l'industrie électronucléaire. Ils sont entreposés sur leur site de production (La Hague, Marcoule...). Les déchets HA sont, en majorité, produits par le recyclage des combustibles usés des centrales nucléaires. Ils sont conditionnés dans une matrice en verre coulée dans un colis en inox (Figure 1). Les déchets MA-VL sont issus des structures métalliques qui entourent le combustible (coques et embouts) ou des résidus liés au fonctionnement des installations nucléaires (boues...). Ils sont conditionnés dans des colis métalliques ou en béton (Figure 2). La solution envisagée pour le traitement de ces déchets est le stockage en couche géologique profonde. Actuellement, des recherches sont effectuées dans un laboratoire souterrain à Bure (Meuse-Haute Marne), à 490 mètres de profondeur, afin d'évaluer la faisabilité d'un tel ouvrage.

1.2. Principe du stockage profond

Le principe d'un stockage profond consiste à confiner les produits dangereux à l'abri des activités humaines par diverses barrières de protection. Le concept de multi-barrières consiste à interposer entre la biosphère et les déchets radioactifs, une succession d'ouvrages de confinement. La première barrière correspond au colis des déchets MA-VL et HA, déchets

susceptibles d'être stockés géologiquement. Ces colis vont être placés dans des alvéoles en béton construites au sein de la couche géologique (Landais, 2006).

Dans le cas du stockage prévu par l'ANDRA, la couche géologique correspond à une roche argileuse dure (argilite) datant de 155 millions d'années : le Callovo-Oxfordien situé de 400 à 600 m de profondeur dans l'Est de la France. Cette formation argileuse correspond à l'ultime barrière.

Concernant le schéma du stockage envisagé par l'ANDRA, des alvéoles (cavités cylindriques creusées dans la roche) vont accueillir les déchets et seront reliées entre elles par des galeries (Figure 1) et des puits d'accès qui permettent d'accéder à ces galeries depuis la surface. Ces alvéoles seront placées horizontalement sur un seul niveau de manière à limiter l'extension verticale. Les déchets HA, étant plus radioactifs donc plus chauds, seront espacés d'une certaine distance entre eux, contrairement aux déchets MAVL qui sont placés par quatre dans des surconteneurs en béton (Figure 2).

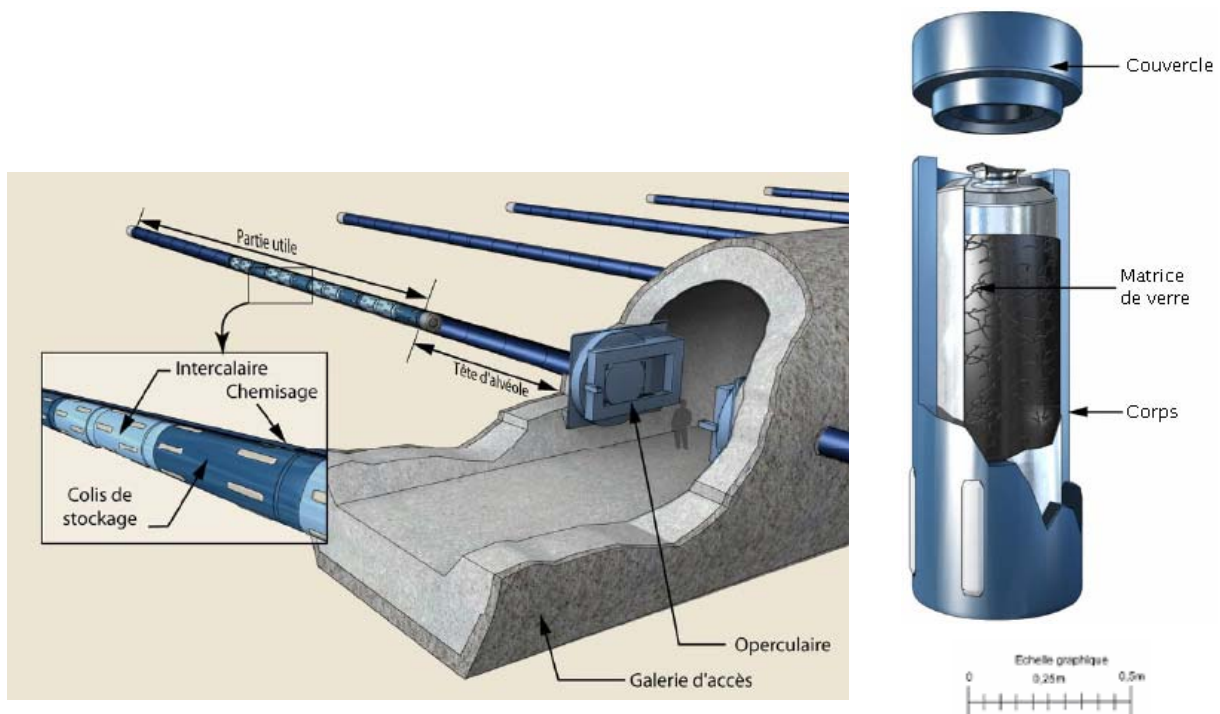


Figure 1 : Alvéole de stockage des déchets HA et schéma du surconteneur en acier des déchets vitrifiés HA (ANDRA, 2005)

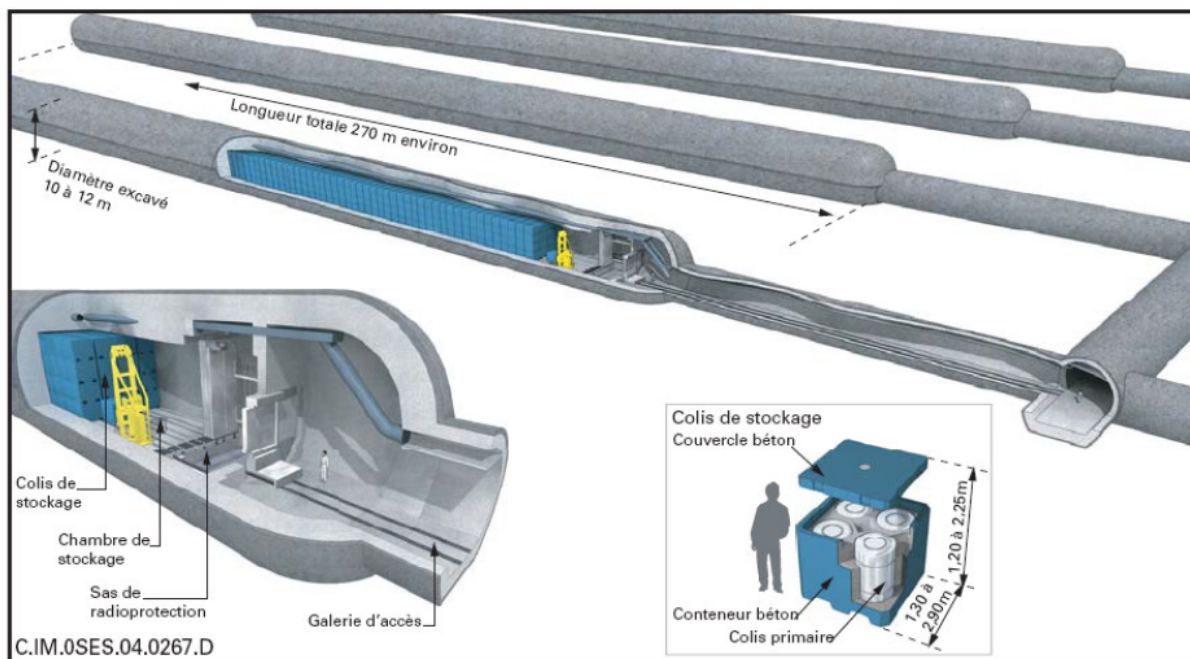


Figure 2 : Alvéole de stockage des déchets MAVL et schéma du surconteneur des déchets B (ANDRA, 2005)

1.3. Utilisation d'une barrière argileuse

1.3.1. Propriétés des argiles

a. Généralités

Les roches argileuses dénommées argilites sont des roches sédimentaires dont la teneur en argile dépasse généralement 50%. Elles présentent une grande proportion de minéraux argileux (>50%) et possèdent des comportements mécaniques et physiques situés entre ceux des roches et des sols (Bergaya et al., 2006). L'argile à Opalinus (Suisse) et l'argilite du Callovo-Oxfordien, retenues pour l'enfouissement des déchets nucléaires en Suisse et en France respectivement, présentent des caractéristiques plus proches de celles des roches.

Les minéraux argileux sont constitués de deux unités de base : des tétraèdres composés d'un atome de silicium (Si^{4+}) entouré de quatre atomes d'oxygène (O^{2-}) et des octaèdres, comprenant un atome d'aluminium (Al^{3+}) lié à six groupements hydroxyles (OH^-) (Figure 3).



Figure 3 : Structure minérale de base des argiles (a) Structure tétraédrique (b) Structure octaédrique

Quand ces unités de base se combinent pour former des feuillets, ces aluminosilicates feuilletés ou phyllosilicates sont communément appelés « argiles ». On distingue trois familles de feuillets d'argile : les feuillets 1:1 ou TO constitués d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O), les feuillets 2:1 ou TOT et les feuillets 2 :1 :1 (Figure 4).

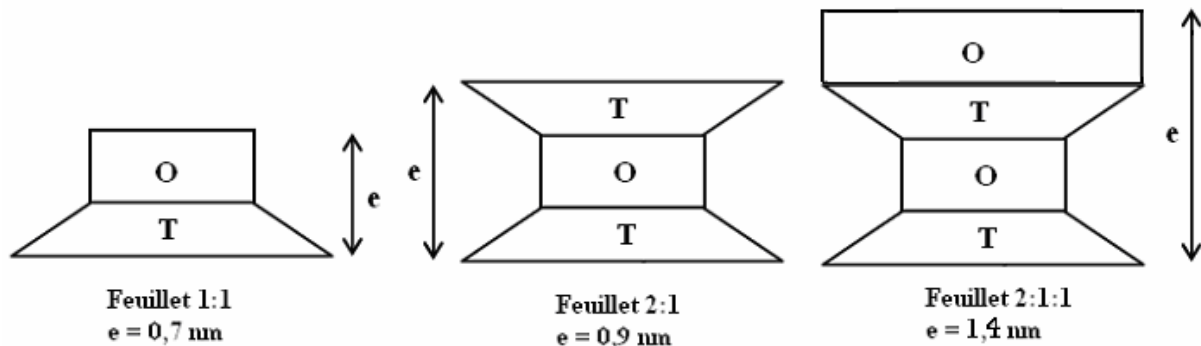


Figure 4 : Représentation symbolique des trois familles de feuillets argileux (1 :1, 2 :1, 2 :1 :1)

La substitution isomorphe d'ions Al^{3+} ou Si^{4+} par des cations de charge moindre (Mg^{2+} ou Al^{3+} par exemple) conduit à ce que ces feuillets soient déficitaires en charges positives d'où la présence de cations interfoliaires interchangeables (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} majoritairement) pour compenser la charge structurale négative. Il existe une grande variété de minéraux argileux qui varient selon différents paramètres : la nature du cation et des liaisons interfoliaires, l'orientation et l'arrangement des feuillets et la surface accessible à l'eau. Il existe quatre grandes familles qui sont nées des modes d'assemblage et des substitutions entre ces différents paramètres (Thomassin et al., 2008; Uddin, 2008):

- Kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (1 :1)
- Illite $(\text{Si},\text{Al})_4(\text{Mg},\text{Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (2:1)
- Smectite (montmorillonite, vermiculite)
 $(\text{Si},\text{Al})_4(\text{Mg},\text{Al})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Na},\text{Ca})$ (2:1)
- Chlorite $(\text{Si},\text{Al})_4(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (2:1:1)

La couche octaédrique peut être occupée par des cations trivalents (Al^{3+} principalement, ou Fe^{3+}) ou par certains cations divalents (Fe^{2+} ou Mg^{2+} par exemple). Ceci conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques où les cations trivalents dominent dans la couche octaédrique (un site octaédrique sur trois est alors vacant) des phyllosilicates trioctaédriques où tous les sites octaédriques sont occupés par des ions divalents.

Les cations interfoliaires ou « échangeables » ont la propriété d'être hydrophiles. En partant d'une argile déshydratée, mise en présence ne serait-ce que de vapeur d'eau, les molécules d'eau vont donc pouvoir pénétrer facilement dans l'espace interfoliaire, permettant ainsi le gonflement de l'ensemble. Les molécules d'eau peuvent également interagir avec la surface chargée négativement par diverses liaisons (liaison hydrogène, de Van der Waals, adsorption polaire), formant ainsi une couche d'eau non mobilisable. Seules les argiles de la famille des

smectites sont gonflantes comparées à l'illite, la kaolinite et la chlorite qui présentent des distances interfoliaires stables.

b. Milieu poreux

Un milieu poreux est défini comme un solide de forme complexe renfermant des cavités appelées pores. Ces cavités peuvent communiquer entre elles et contenir une ou plusieurs phases fluides pouvant s'écouler. Un milieu poreux est caractérisé par sa porosité, généralement notée ε , définie comme le rapport entre le volume total de vide et le volume total du solide. La répartition du volume poral en fonction du diamètre effectif des pores est également un paramètre qui caractérise la porosité (Tableau 2). Il existe différentes méthodes de caractérisation de la porosité, la plus utilisée est la porosimétrie au mercure qui consiste en l'introduction de mercure au sein du matériau (Schlömer et Krooss, 1997). Cette technique se base sur la loi de Laplace (37). Le volume de mercure pénétrant à l'intérieur nous indique la distribution des méso et macropores avec une précision de 5%. Cette méthode n'indique cependant pas la proportion de micropores, étant donné que son caractère non mouillant implique l'utilisation de pressions trop importantes pour atteindre les plus petits pores. La détermination de l'espace poral peut aussi se faire en mesurant l'adsorption d'azote et de vapeur d'eau. La détermination de l'espace poral se fait alors par la mesure de la teneur en eau et des masses volumiques (Bear, 1988).

Tableau 2 : Classification des types de pores en fonction du diamètre effectif (Rouquerol, 1994)

Type de pores	Diamètre de pores (nm)
Micropores	< 2
Mésopores	$2 < d < 50$
Macropores	> 50

On trouve de nombreux exemples de matériaux poreux dans la vie courante (textiles, papiers, sols) et l'argile, roche sédimentaire, présentant une certaine porosité. Par définition, un assemblage de feuillets est décrit comme une particule et un assemblage de particules comme un agrégat. L'arrangement des particules et agrégats conduit à différentes structures et à des pores de forme et taille variés. On peut donc distinguer plusieurs types de pores : les pores interfoliaire, interparticulaire et interagrégat (Salles et al., 2009) (Figure 5). Les espaces interparticulaires forment les mésopores et les espaces interagrégat représentent les méso et macropores.

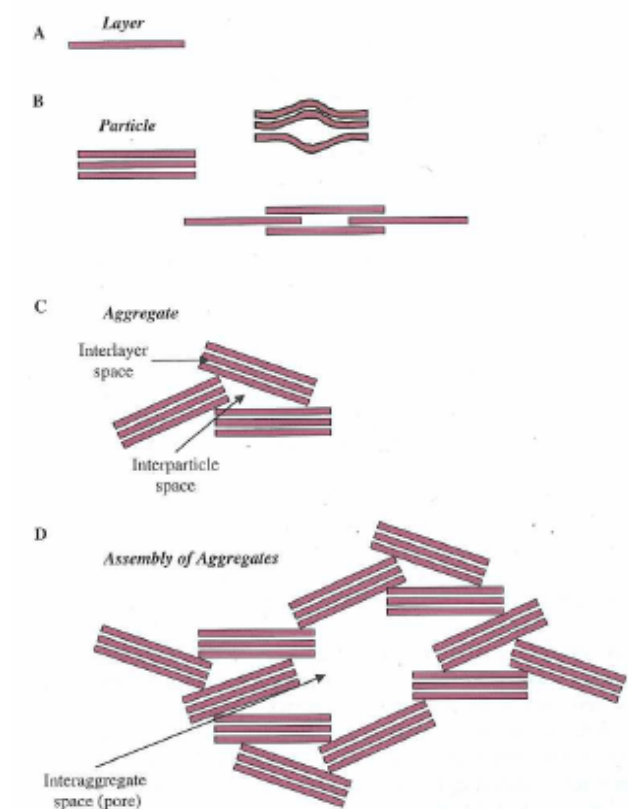


Figure 5 : Représentation schématique d'une couche d'argile minérale ou feuillet (A), d'une particule ou feuillet fait à partir d'un assemblage de couches (B), d'un agrégat avec la représentation des pores interparticulaire et interfoliaires (C) et d'un assemblage d'agrégats renfermant un espace interagrégat (D) (Bergaya et al., 2006)

1.3.2. Argilite du Callovo-Oxfordien

a. Généralités et porosité

La formation argileuse du Callovo-Oxfordien, choisie pour le stockage géologique des déchets radioactifs, est située à 490 mètres de profondeur dans le bassin Parisien. Celui-ci est constitué principalement d'une alternance de couches sédimentaires à dominante argileuse et de couches de calcaires. Le Callovo-Oxfordien est une couche sédimentaire d'une épaisseur de 130 mètres entourée de deux couches calcaires du Jurassique (Dogger et Oxfordien) (Figure 6). Une pression lithostatique de 120 bar s'exerce sur la couche géologique dans la direction perpendiculaire aux stratifications.

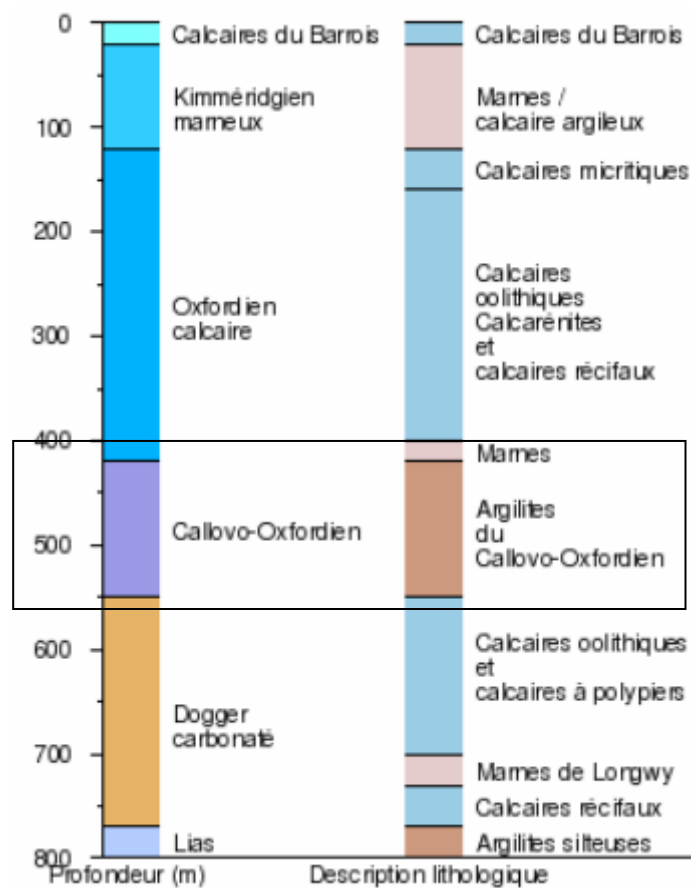


Figure 6 : Coupe géologique du site du laboratoire souterrain de Bure (ANDRA, 2005)

L'argilite du Callovo-Oxfordien est un milieu essentiellement mésoporeux (Figure 7). La porosité, estimée à 18%, est déterminée à l'aide du test d'intrusion au mercure complété par de l'adsorption à l'azote. Au total, le matériau présente 10% de macropores et 90% de mésopores et micropores (voir classification Tableau 2).

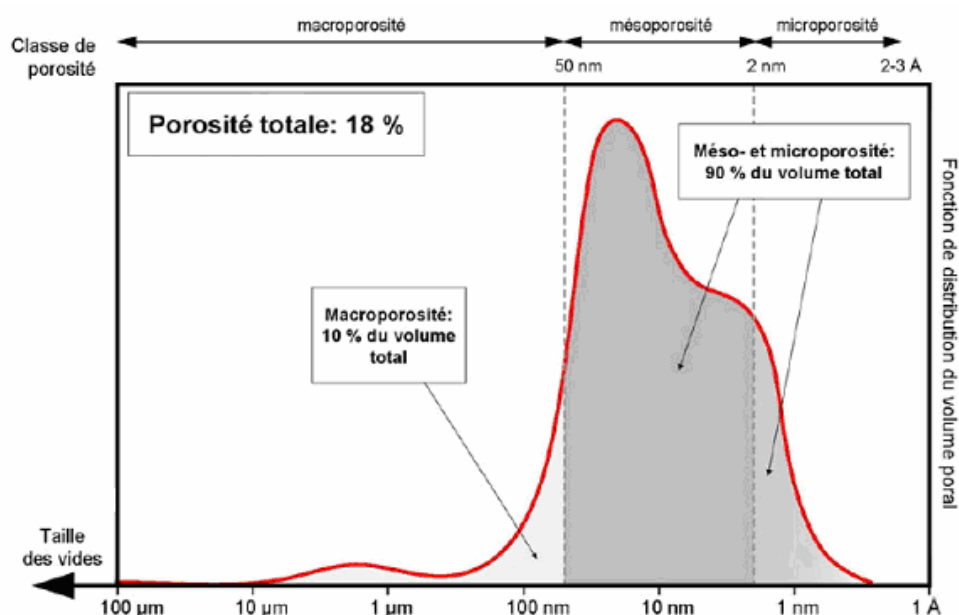


Figure 7 : Modèle de la porosité des argilites du Callovo-Oxfordien (d'après les mesures de porosimétrie mercure et les courbes d'adsorption d'azote) (ANDRA, 2005)

b. Minéralogie

L'argilite du Callovo-Oxfordien présente une composition assez complexe qui varie le long de la couche géologique. On peut observer un gradient progressif des teneurs en argiles en profondeur et un gradient inverse pour les carbonates. La concentration maximale en minéraux argileux varie de 25% dans la partie supérieure à 60% au milieu de la formation. Les carbonates varient de 80% maximum dans la partie supérieure jusqu'à 15% et la pyrite est majoritairement présente au milieu de la couche avec une teneur maximale proche de 2%. La présence de carbonates permet de donner une bonne résistance mécanique à la roche face à la construction d'installations souterraines. Le Tableau 3 présente l'estimation des proportions des minéraux présents au sein de la couche du Callovo-Oxfordien. Ces données sont obtenues à partir des résultats de diffraction des rayons X et d'analyses chimiques telles que la calcimétrie, l'analyse élémentaire et la mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) (Gaucher et al., 2004).

Tableau 3 : Composition minéralogique moyenne provenant du forage EST205 pour une profondeur comprise entre 489 et 508 mètres (Gaucher et al., 2004)

Minéral	Proportion minimum (% massique)	Proportion maximum (% massique)
Illite et Mica	17	21
Illite/Smectite désordonné	0	0
Illite/Smectite ordonné	20	24
Kaolinite	3,4	5
Chlorite	2,4	2,7
Quartz	17	21
Calcite	20	23
Dolomite/Ankérinite	3	6
Feldspath potassique	1,9	2,1
Plagioclase	1,0	1,1
Pyrite	0,5	0,8
Sidérite/Minéraux ferrifères	1,9	2,7
TiO ₂	0,1	0,4
Minéraux phosphatés	0,2	0,3

c. Eau porale

La formation argileuse est également définie par la composition de l'eau du site avec laquelle elle est en équilibre. La chimie de cette eau interstitielle est une thématique clé dans le devenir des matériaux introduits sur le site du stockage (colis de déchets et sa corrosion, transport des radionucléides) et pour la spéciation des radionucléides.

L'étude de cette eau porale est assez complexe, du fait de sa faible teneur dans la matrice (6 à 9% sur la base du matériau sec) au sein de la couche géologique et de son interaction avec les minéraux argileux. Les espèces majoritaires sont les ions chlorures (Cl⁻), bromures (Br⁻) et les sulfates (SO₄²⁻) avec une concentration proche de 10⁻² mol.L⁻¹ pour Cl⁻ et SO₄²⁻ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹ pour Br⁻. Ces concentrations varient suivant la région étudiée de la formation. Le pH de l'eau porale est globalement neutre et varie de 7 à 7,4 et l'équilibre des carbonates conduit à une P_{CO2} calculée de 10⁻² atm. Le Tableau 4 présente la composition de cette eau porale.

Tableau 4 : Composition mesurée de l'eau porale de la formation du Callovo-Oxfordien (Gaucher et al., 2009)

pH		7,0 à 7,4	
pe		-2,9 à -3,9	
P _{CO2} (atm)		10 ⁻²	
E _h (mV)		-171 à -230	
Espèces	Concentration (mmol/kg eau)	Espèces	Concentration (mmol/kg eau)
Al ³⁺	-	Ca ²⁺	7,6
Fe ²⁺	0,015	Na ⁺	56
Si(OH) ₄	0,14	Cl ⁻	41
Sr ²⁺	0,25	SO ₄ ²⁻	19
K ⁺	0,9	HS ⁻	-

pe correspond au potentiel de l'électron (sans unité), défini par $pe = \frac{E_h F}{2,3RT}$ et P_{CO2} à la pression partielle de dioxyde de carbone (en atm) qui est régie par l'équilibre entre la calcite, la dolomite et le silicate de magnésium.

1.4. Dynamique du stockage

Pendant la phase d'exploitation et après la fermeture progressive du stockage profond, de nouveaux équilibres vont se mettre en place et cela va modifier la configuration initiale et éventuellement affecter la stabilité de l'ensemble. Dans cette partie sera présentée l'évolution du stockage dans le temps, en prenant en compte différents paramètres tels que la température, pression, production de gaz...

1.4.1. Température

La majorité des colis de déchets sont exothermiques du fait de l'émission de rayonnements à haute énergie, surtout les déchets HA qui présentent l'activité la plus importante. La mise en place des colis HA s'accompagne donc d'une augmentation progressive de la température. Ce phénomène est transitoire, la température passant par un maximum puis déclinant avec la décroissance radioactive des déchets (Figure 8).

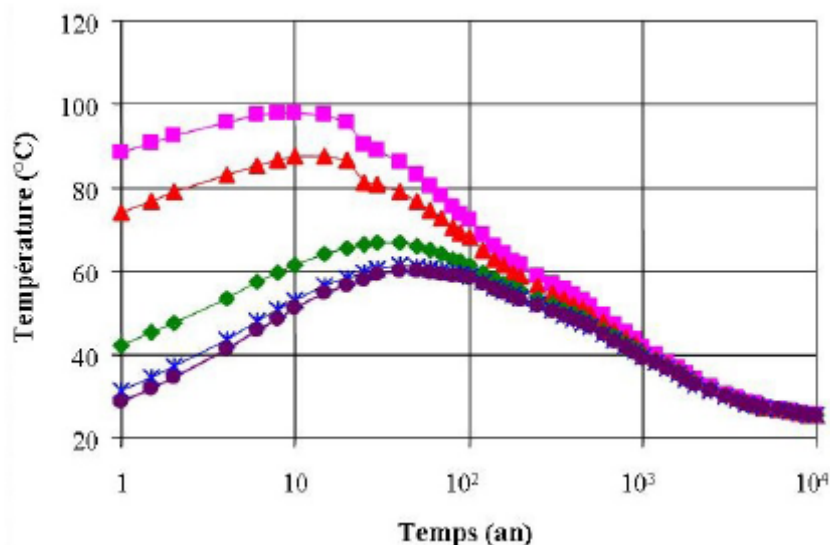


Figure 8 : Evolution thermique dans et autour d'une alvéole de déchets HA, la courbe rose correspond à la température au niveau du colis et la courbe violette à celle à mi-distance entre alvéoles (à environ 34 m du colis) (ANDRA, 2005)

Cette évolution thermique est appréhendée à différentes échelles : au niveau des alvéoles de stockage, des premiers mètres du Callovo-Oxfordien (champ proche) et à l'échelle de la couche géologique (champ lointain). Dans les alvéoles de déchets HA, la température maximale limitée par conception, de l'ordre de 90°C, est atteinte au bout d'une dizaine d'années à l'interface chemisage-argilite. A l'échelle de la zone de stockage, la température va s'homogénéiser au bout de 3000 ans autour de 40 à 70°C et à l'échelle du Callovo-Oxfordien, vers 40°C au bout de 700 ans. La charge thermique dans la formation argileuse est limitée à quelques dizaines de milliers d'années.

1.4.2. Production de gaz

a. Origine

Une des évolutions géochimiques qui va intervenir au cours de la vie du stockage et qui pourra l'affecter ainsi que son environnement géologique est la production de gaz. Différents mécanismes produiront des gaz comme la corrosion des aciers, l'activité des micro-organismes et la radiolyse de l'eau et des matières organiques (production de méthane, dioxyde de carbone et hydrogène), la radiolyse alpha (production d'hélium)... On peut noter également la présence d'une faible quantité de radionucléides à l'état gazeux tel que $^3\text{H}_2$, $^{36}\text{Cl}_2$, $^{129}\text{I}_2$, ^{39}Ar ... mais les quantités sont moindres par rapport aux quantités d'hydrogène gazeux produites. Celui-ci provient principalement de la corrosion des matériaux métalliques en conditions anoxiques après la fermeture des galeries. Les vitesses de corrosion sont faibles (de l'ordre de 2 à 3 $\mu\text{m.an}^{-1}$), et ce phénomène va perdurer pendant de nombreuses années (de quelques dizaines d'années à environ 10^5 ans).

La production d'hydrogène est en premier lieu associée à la corrosion des aciers non alliés qui constituent le surconteneur de déchets vitrifiés et le chemisage qui assure le soutènement des alvéoles. Pour les déchets HA, l'essentiel de la production d'hydrogène se fait sur une période d'environ 5000 ans. Pour les déchets MAVL, la production d'hydrogène provient de la corrosion de différents composants métalliques qui constituent les déchets eux

même et certains colis primaires mais également dans des proportions significatives suivant la nature des déchets de la radiolyse des matières organiques (ANDRA, 2005).

A la fermeture des alvéoles, l'oxygène est consommé par les différents composés réducteurs présents au sein des alvéoles de déchets tels que le fer métallique, la pyrite, la sidérite... et le milieu va ainsi devenir réducteur. Cette transition de conditions d'oxydo-réduction intervient assez rapidement après la fermeture du stockage (moins d'une dizaine d'années). La corrosion des aciers en conditions réductrices est régie à $\text{pH} < 8$ pour $P_{\text{H}_2} = 1$ atm (alvéoles HA) par l'équation suivante (Bataillon et al., 2001; Reardon, 1995) :



Les ions hydroxydes produits, peuvent en partie réagir avec les ions bicarbonates de la formation argileuse pour former des carbonates et on pourrait observer une précipitation de sidérite (FeCO_3) à l'interface externe du conteneur (Figure 9):

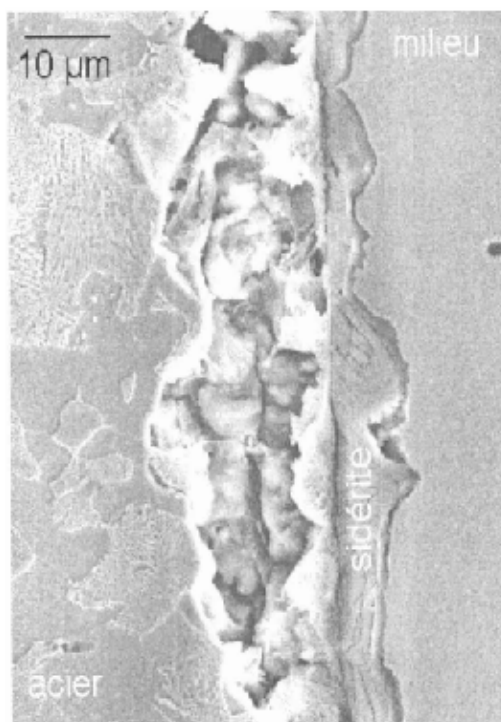
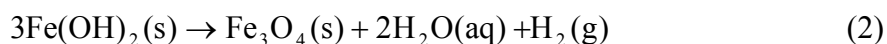
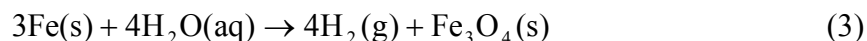


Figure 9 : Micrographie en coupe d'un échantillon d'acier XC38 après corrosion anaérobie à 90°C pendant 328h en présence d'une argile FoCa7 et d'une eau de site granitique (Bataillon et al., 2001)

Une autre partie peut réagir avec les ions ferreux pour former l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, composé métastable qui en condition anoxique va réagir pour former de la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ selon la réaction de Schikorr (Truche, 2009):



d'où la réaction globale de corrosion qui donne de l'hydrogène gazeux et de la magnétite:



b. Conséquences de la présence de gaz

L'hydrogène gazeux, produit en continu pendant environ une centaine de milliers d'années, va entraîner une augmentation de pression de gaz dans les ouvrages du stockage. L'argilite, matériau très peu perméable (voir Chapitre 2), va fortement limiter la migration du gaz au sein de la couche géologique. Il va y avoir formation d'une bulle de gaz à l'interface colis de déchets/argilite et celle-ci peut conduire à une désaturation partielle de l'argilite et dans certains cas engendrer des dommages mécaniques tels que des micro-fissures au sein de la formation argileuse (Dridi, 2005; Rodwell, 2003). Les différentes étapes du transport d'un gaz au sein d'un matériau argileux sont schématisées dans la Figure 10. Dans un premier temps, le gaz est produit en faible quantité et va être dissous en totalité par l'eau du site, le transport est régi par un mécanisme de convection/diffusion (Figure 10A). Puis la solubilité de H_2 dans l'eau étant faible et la production du gaz continuant, la pression de gaz devient suffisamment élevée pour vaincre les forces capillaires associées aux pores de plus grandes tailles connectés, un écoulement diphasique se met en place et le gaz pénètre au sein des pores (Figure 10B). Cette pression est définie comme la pression d'entrée. Si la pression du gaz continue à augmenter, elle peut entrer en compétition avec les forces assurant la cohésion entre certaines particules d'argile et créer ainsi des microfissures (Figure 10C). Enfin pour des pressions élevées, il peut y avoir apparition de ruptures au sein du milieu (Figure 10D). Ce dernier mécanisme intervient lorsque la pression est supérieure à la pression lithostatique qui est de 120 bar.

La présence d'une phase gazeuse, à une certaine pression, peut donc endommager la roche de couverture et ainsi accélérer le relâchement des radionucléides gazeux vers la biosphère, entraîner des phases liquides contaminées et libérer des gaz inflammables à la surface (hydrogène et méthane).

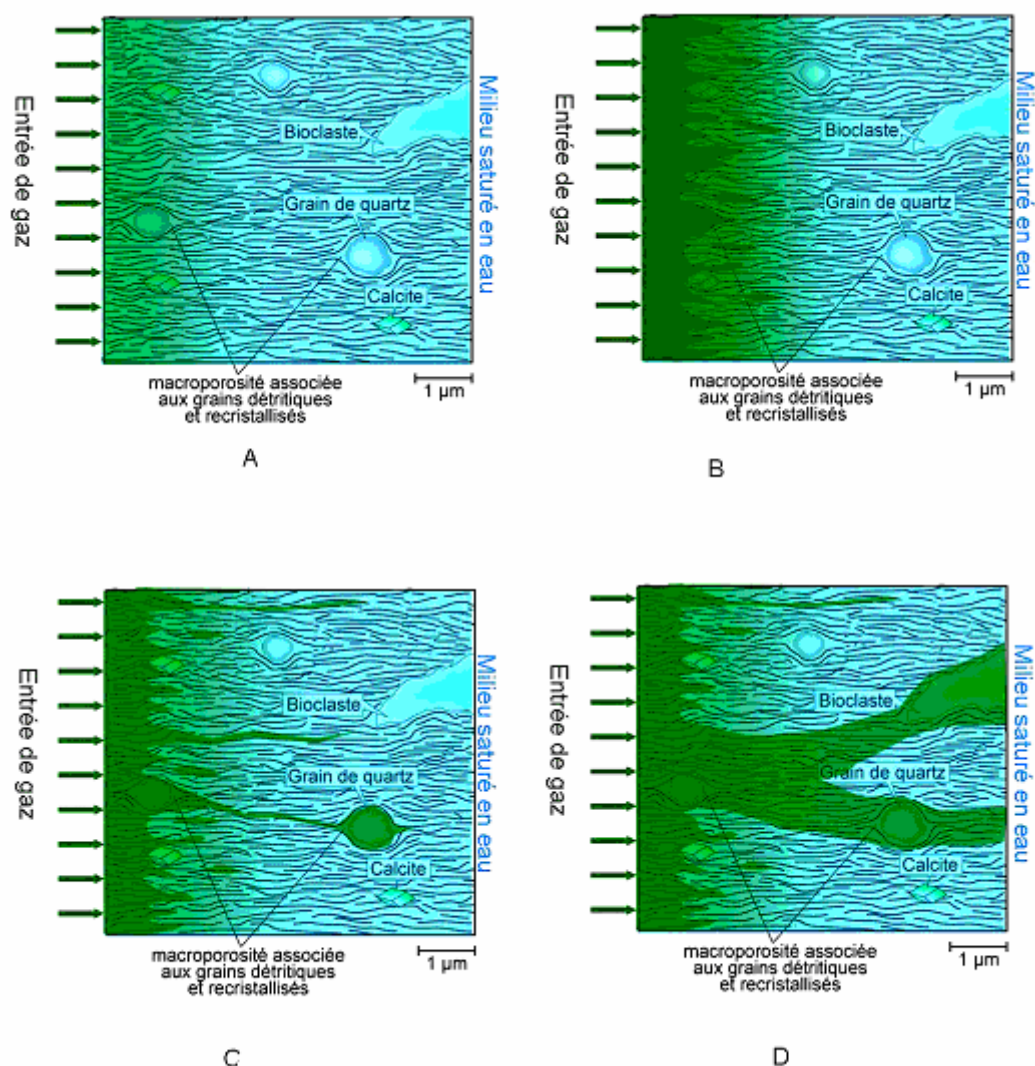


Figure 10 : Schéma des différents mécanismes de transport de gaz au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Dissolution et convection diffusion (A) ; Ecoulement bi-phasique (B) ; Micro-fissuration (C) ; Fracturation (D) (ANDRA, 2005)

D'après des simulations réalisées dans le cadre de la thèse de Pierre Boulin (Boulin, 2008), la pression maximale en hydrogène au niveau des alvéoles de stockage de déchets HA est estimée à 80 bar. La production de gaz de corrosion étant la plus importante au sein des déchets de ce type, on peut donc supposer que cette pression est représentative de la valeur maximale attendue au sein du stockage. La pression attendue pour les alvéoles de déchets MAVL est de 70 bar. Ces pressions maximales sont atteintes après 5000 ans pour les déchets HA et quelques centaines d'années pour les déchets MAVL. Sachant que la contrainte verticale naturelle qui s'exerce sur la couche du Callovo-Oxfordien est de 120 bar, on peut éliminer le phénomène de fracturation, qui intervient pour des pressions supérieures à cette pression lithostatique. L'hydrogène gazeux produit va donc se déplacer par les trois autres mécanismes de transport (A, B, C) au sein de la couche géologique.

c. Relâchement des radionucléides

Les radionucléides proviennent de la décroissance radioactive de l'uranium 235, combustible pour l'industrie nucléaire. Une partie des éléments majoritaires tels que l'uranium (95% du volume total du combustible utilisé) et le plutonium (1%) est recyclée alors que les produits de fission et actinides mineurs sont stockés comme expliqué dans le paragraphe 1.1. Ces radionucléides vont être relâchés hors des conteneurs au bout de quelques milliers d'années au minimum. Ce phénomène dépend de la vitesse de dégradation des conteneurs métalliques et des matrices de confinement telles que le verre pour les déchets HA. Une fois dans la formation argileuse, le transfert des radionucléides va dépendre des propriétés de transport de la roche et plusieurs facteurs pourraient retarder le transfert des radionucléides vers la biosphère. Certains radioéléments, tels que Am et Pu ont une bonne affinité avec les produits de corrosion (Kirsch et al., 2011), ils vont donc rester proches de l'interface roche-conteneur. La présence d'hydrogène peut également avoir un impact sur le devenir des radionucléides, en changeant les propriétés d'oxydo-réduction de la roche et ainsi modifier la concentration en radionucléides sensibles à ces conditions chimiques, tels que U, Se, Tc, Np et Pu (ANDRA, 2005; Loida et al., 2005).

1.5. Objectifs de la thèse

Le comportement de l'hydrogène, gaz produit majoritairement au sein du futur stockage des déchets radioactifs, doit être évalué. Les objectifs de la thèse se partagent en différents aspects, avec dans un premier temps l'étude des interactions géochimiques entre la roche et le gaz. L'hydrogène gazeux étant un gaz réducteur, il peut réagir avec les composés oxydés présents dans l'argilite du Callovo-Oxfordien et notamment avec les ions ferriques Fe(III) présents dans la fraction argileuse. La modification du statut oxydo-réducteur du COx peut avoir un impact important sur la stabilité de l'argile et la mobilité des radionucléides, sensibles à cette caractéristique. Enfin, la notion de sorption de l'hydrogène gazeux sur le composé argileux sera également abordée avec l'influence de la nature du matériau sur cette adsorption et les conditions de réaction entre le gaz adsorbé et le solide. En effet, si l'hydrogène peut se sorber sur l'argilite du COx, cela contribuera à diminuer localement la pression en hydrogène gazeux à l'interface colis de déchets – argilites en paroi.

D'autre part l'étude des paramètres de transport du gaz au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien sera développée. La notion de transfert par perméation et par diffusion sera privilégiée au cours de ce travail. Les conditions dans le stockage évoluant avec le temps, l'effet de la température et de l'état de saturation de l'échantillon argileux sur le transport du gaz sera également évalué. Après la fermeture du stockage, l'eau de la formation va réinvestir l'environnement du stockage qui va être dans un état partiellement saturé. Cette resaturation concerne en priorité les argilites en paroi d'alvéole et de galerie et les bétons de revêtement. La montée en pression de l'hydrogène se fait progressivement notamment du fait de la nécessité d'avoir de l'eau liquide disponible au contact des surfaces métalliques pour initier les processus de corrosion et de la lenteur de la production de gaz. Ainsi, l'hydrogène gazeux devra donc migrer à travers des matériaux complètement saturés. Cette situation est régie par un paramètre important : la pression d'entrée qui représente la pression à partir de laquelle le gaz peut pénétrer dans un milieu poreux complètement saturé. Ce paramètre de transport sera également évalué au cours des travaux de thèse. Toutes ces données permettront par la suite de mettre en place les modèles afin de mieux comprendre le devenir de l'hydrogène gazeux au sein du stockage géologique.

Chapitre 2 : Transfert de gaz dans les milieux poreux

Ce chapitre concerne l'étude du transfert de gaz au sein d'un milieu poreux tel que l'argilite du Callovo-Oxfordien. En effet, il a été montré dans le chapitre 1 que lorsque le gaz produit atteint une pression suffisante, il se déplace au sein du milieu et que son transport dépend de plusieurs paramètres tels que sa diffusion et sa perméabilité dans la roche étudiée. De plus, il est également nécessaire de déterminer la pression d'entrée de l'hydrogène gazeux au sein du matériau, qui définit la pression à partir de laquelle le gaz pénètre dans le milieu poreux saturé, comme expliqué dans les objectifs de la thèse.

Ce chapitre rappelle donc les lois générales qui régissent le transfert de gaz dans un milieu poreux et que nous utiliserons au cours des essais de transport présentés dans les chapitres 7 et 8. Ce chapitre s'inspire en partie de la thèse de Pierre Boulin qui a également étudié le transfert de gaz (hélium et hydrogène) à travers l'argilite du COx. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à son mémoire (Boulin, 2008).

2.1. Lois d'écoulements : Notion de perméation/advection

2.1.1. Définition générale

Du fait de la production d'hydrogène à la surface des conteneurs dans le stockage, un gradient de pression va être créé au sein de la couche argileuse pouvant entraîner la migration du fluide via la perméation (appelée aussi advection). Il s'agit d'un mode de transport du fluide, qui sous l'effet d'un gradient de pression, va se déplacer à travers un réseau connecté (Boulin, 2008; Lefebvre, 2006). Ce mode de transport est représenté par la loi de Darcy (4), qui s'applique à un milieu poreux isotrope parcouru par un écoulement à faible vitesse (Bear, 1988; De Marsily, 1986). Cette loi relie la vitesse du fluide à la différence de pression appliquée de part et d'autre du matériau poreux ou de façon plus générale au gradient de pression dans le matériau.

Dans le cas d'un milieu poreux saturé par un liquide, la relation liant le gradient de pression et la densité de flux q_l correspondante se met sous la forme suivante :

$$q_l = -\frac{k_\infty}{\mu_l} \vec{\text{grad}} P_l \quad (4)$$

avec q_l : densité de flux de liquide ou vitesse de Darcy (m.s^{-1})

P_l : pression du liquide (Pa)

μ_l : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

k_∞ : perméabilité intrinsèque de la matrice poreuse (m^2)

Le phénomène de perméation est caractérisé par un coefficient de perméabilité intrinsèque noté k_∞ , qui dépend de la morphologie et des tailles typiques de l'espace poreux et qui est indépendant de la nature du fluide.

Pour un milieu poreux saturé en gaz, la loi de Darcy s'écrit de façon similaire avec les paramètres associés au gaz :

$$q_g = -\frac{k_\infty}{\mu_g} \overrightarrow{\text{grad}P_g} \quad (5)$$

avec μ_g : viscosité dynamique du gaz (Pa.s)

P_g : pression du gaz (Pa)

2.1.2. Interactions avec la paroi des pores - Effet Klinkenberg

La relation de Darcy appliquée au gaz (5) n'est en fait valable que si la taille des pores est suffisamment grande par rapport au libre parcours moyen des molécules λ_m défini par (Bird, 1983; Boulin, 2008) :

$$\lambda_m = \frac{3}{2} \frac{\mu_g}{P_g} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \quad (6)$$

avec λ_m : libre parcours moyen des molécules gazeuses (m)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : température (K)

M : masse molaire du gaz (kg.mol⁻¹)

Un gaz connaît deux types d'interactions au sein d'un milieu poreux : les interactions molécule-molécule et les interactions molécule-paroi des pores. Plus les pores sont petits et plus les interactions molécule-paroi des pores seront importantes et donc plus les molécules se déplaceront rapidement à cause des chocs avec les parois. Ce phénomène va ainsi contribuer à augmenter le flux de gaz par un effet de glissement, qui diminue quand la pression augmente car le libre parcours moyen diminue avec la pression. Pour des pressions « infinies », le gaz se comporte comme un liquide et l'effet de glissement le long des parois est nul. La loi de Darcy est donc, pour un gaz, corrigée par l'utilisation d'une perméabilité apparente k_a (7). Ce phénomène est appelé l'effet Klinkenberg. Il peut ainsi être observé lorsque la pression appliquée est faible, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen des molécules est grand ou alors quand la taille des pores est petite, ce qui est le cas dans nos essais avec le COx (Wu et al., 1998). La perméabilité apparente s'exprime alors à l'aide de la perméabilité intrinsèque de la matrice poreuse et du coefficient de Klinkenberg b_k (Klinkenberg, 1941) :

$$k_a = k_\infty \left(1 + \frac{b_k}{P_g}\right) \quad (7)$$

avec k_a : perméabilité apparente (m²)

b_k : paramètre de Klinkenberg (Pa)

En tenant compte de l'effet Klinkenberg, la loi de Darcy pour un gaz s'écrit ainsi selon l'expression suivante :

$$q_g = -\frac{k_a}{\mu_g} \overrightarrow{\text{grad}P_g} \quad (8)$$

2.1.3. Cas d'un système biphasique - Effet de la saturation

Dans le cas d'un système binaire contenant deux fluides (gaz et liquide par exemple), il faut tenir compte de la saturation θ du milieu. Cette grandeur est à différencier de la teneur en eau w . La teneur en eau correspond à la quantité d'eau contenue dans un échantillon et peut être évaluée par un rapport pondéral ou volumétrique. Si on considère des volumes, celle-ci est exprimée via la relation suivante :

$$w = \frac{\Omega_l}{\Omega_t} \quad (9)$$

avec Ω_l : volume d'eau (m^3)

Ω_t : volume total du milieu poreux (m^3)

Par comparaison, la saturation est définie par la relation (10). Par la suite, nous utiliserons cette notion.

$$\theta = \frac{w}{\varepsilon} \quad (10)$$

avec ε : porosité du matériau

Les pores en fonction de leur taille ne vont pas se remplir de la même façon. Les plus petits pores vont contenir majoritairement le liquide (fluide mouillant) alors que les plus gros pores vont être remplis de gaz (fluide non mouillant). Les deux fluides ne vont donc pas s'écouler dans les mêmes pores et vont développer leur propre réseau d'écoulement. La structure poreuse ainsi que la saturation du matériau vont donc avoir un impact sur les perméabilités à l'eau et au gaz. Il est donc nécessaire d'avoir une idée de la distribution et de la saturation de notre matériau pour comprendre les résultats des essais de transport. Sachant que chaque phase a son propre réseau d'écoulement, il est possible de décrire son mouvement par une loi de Darcy :

$$q_i = -\frac{k_i(\theta)}{\mu_i} \overrightarrow{\text{grad}P_i} = -\frac{k_\infty k_{ri}(\theta)}{\mu_i} \overrightarrow{\text{grad}P_i} \quad (11)$$

avec $k_{ri} = \frac{k_i}{k_\infty}$: perméabilité relative de la phase i (i = gaz ou liquide)

On va donc parler de perméabilité relative au gaz k_{rg} ou au liquide k_{rl} . La perméabilité relative est une grandeur adimensionnelle (comprise entre 0 et 1). Si les pores étaient tous remplis de gaz, alors k_{rg} serait égale à 1 et la perméabilité observée correspondrait à la perméabilité intrinsèque du matériau, de même que pour le liquide. Deux paramètres sont à prendre en compte : une perméabilité à l'eau et une perméabilité au gaz. Pour le liquide, étant forcé à

s'écouler dans les plus petits pores, sa perméabilité relative sera généralement plus faible que celle du gaz.

En utilisant la relation précédente, on admet que le mouvement d'une phase n'impacte pas l'autre, ce qui semble correct à la vue de la différence de viscosité entre les deux phases. Par exemple, pour l'eau et l'hydrogène gazeux le rapport des viscosités dynamiques à 25°C est de 0,01. Le transfert de gaz se fera donc sans entraîner de façon visqueuse la phase liquide.

La Figure 11 donne un exemple d'évolution des perméabilités relatives en fonction de la saturation en liquide et en gaz.

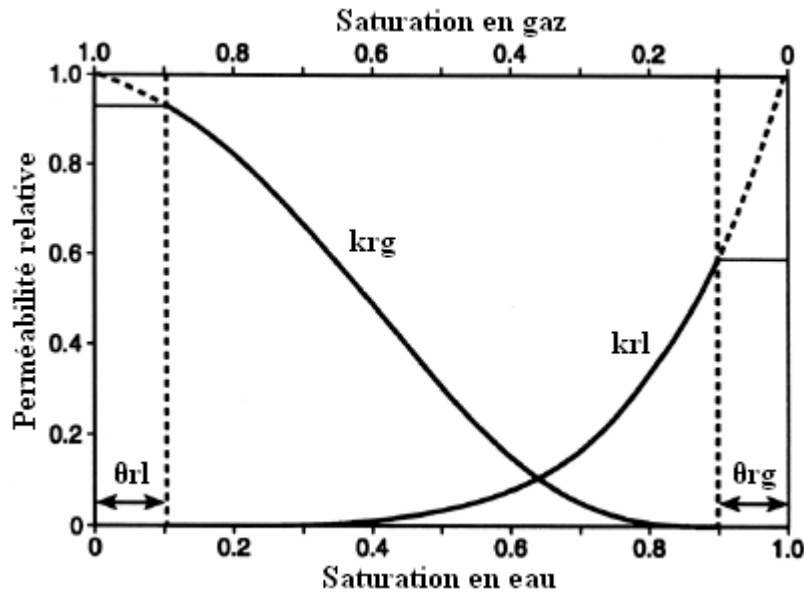


Figure 11 : Représentation schématique de la variation des perméabilités relatives liquide k_{rl} et gazeuse k_{rg} en fonction de la saturation au sein d'un milieu poreux non saturé (Scanlon et al., 2002)

Sur la figure, on peut remarquer que les perméabilités relatives deviennent nulles pour des saturations (en gaz ou en liquide respectivement) faibles mais non nulles. On parle de saturation relative en gaz θ_{rg} ou en liquide θ_{rl} . A ces saturations, les réseaux d'écoulements deviennent discontinus et des îlots de fluide se forment sur les parois des pores. Ils ne vont donc pas participer au transport de fluide et sont ainsi piégés (Moldrup et al., 2003).

Van Genuchten décrit la perméabilité relative gazeuse en fonction de la saturation avec l'expression suivante (Van Genuchten, 1980):

$$k_{rg} = (1 - \theta_{rl})^{\frac{1}{2}} (1 - \theta_{rl}^{\frac{1}{m}})^{2m} \quad (12)$$

avec m : paramètre de Van Genuchten

Pour illustration et en choisissant arbitrairement $m = 2$ et $\theta_{rg} = 0$, on peut tracer l'évolution de k_{rg} en fonction de θ en incluant des données à forte saturation (Figure 12). On peut remarquer que k_{rg} diminue très fortement au voisinage d'une saturation en eau proche de 1. Cette observation nous indique que pour un milieu poreux très saturé ($> 80\%$), la détermination du

coefficient de perméabilité relative au gaz va être difficile. La moindre variation de saturation de l'échantillon va induire une modification importante sur la valeur de k_{rg} .

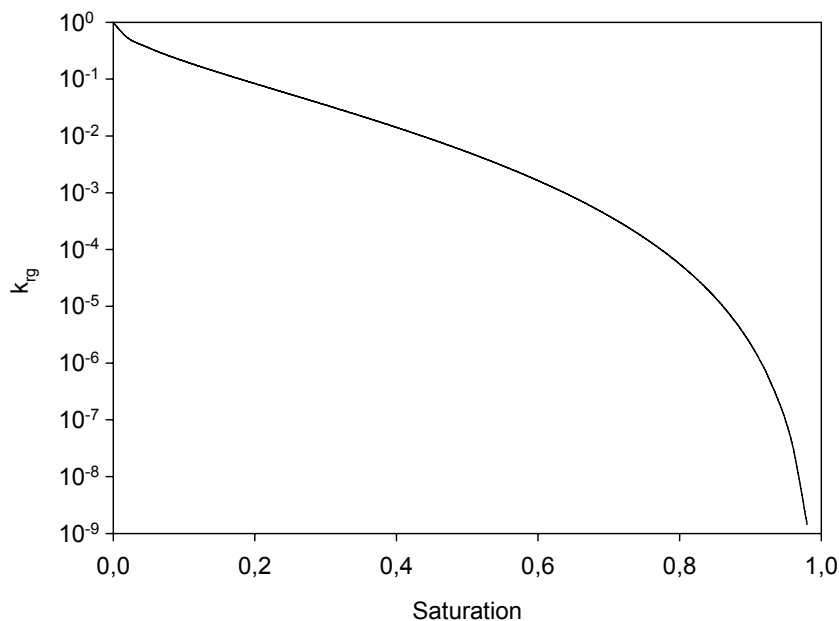


Figure 12 : Représentation schématisée de la variation de la perméabilité relative gazeuse k_{rg} en fonction de la saturation au sein d'un milieu poreux non saturé

L'effet Klinkenberg existe aussi dans le réseau où passe le gaz. Dans nos essais, la saturation de l'échantillon va varier, ce qui va modifier le réseau poral. La perméabilité apparente k_a va donc s'écrire sous la forme suivante $k_a = k_{p \rightarrow \infty} (1 + \frac{b_k}{P_g})$ avec $k_{p \rightarrow \infty}$ et b_k qui dépendent maintenant de θ . On ne peut donc plus réellement parler de coefficient de perméabilité intrinsèque mais plutôt de perméabilité effective $k_{p \rightarrow \infty}$ que l'on note k_{eff} . Par la suite, nous utiliserons cette notation.

2.1.4. Méthodes de détermination expérimentales

Le concept de perméation est étudié depuis de nombreuses années et les techniques de détermination des perméabilités sont nombreuses. La méthode en régime permanent utilisée par Pierre Boulin au cours de sa thèse consiste à créer une différence de pression entre les deux faces d'un échantillon et à mesurer le débit de fluide en sortie après stabilisation. Elle donne de bons résultats avec une précision correcte. Cette méthode a été retenue pour la réalisation de nos travaux et est développée plus en détail dans le chapitre 7 (Boulin et al., 2008; Escoffier et al., 2005). Une autre méthode couramment utilisée, mais non développée ici, est la technique du « pulse test », qui se base sur le régime transitoire (Dana et Skoczylas, 1999; Hejtmánek et al., 2003). Elle consiste à placer l'échantillon entre deux réservoirs et à le soumettre à une pression fluide homogène. Puis un saut de pression est imposé au niveau d'un réservoir. La perméabilité intrinsèque est déterminée grâce à la mesure de l'augmentation de pression dans l'autre réservoir. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide par rapport aux essais en régime permanent « classiques », mais l'analyse des résultats est souvent assez complexe.

Notre montage est basé sur l'utilisation d'une cellule triaxiale (Figure 44) contenant un échantillon cylindrique entouré par deux frittés censés répartir l'écoulement sur toute la surface de l'échantillon. Le système se simplifie en un modèle 1D de longueur e le long de l'axe z . Cet échantillon est soumis à une pression de confinement exercée radialement et axialement. Le liquide est supposé incompressible et le matériau étudié présente des propriétés uniformes indépendantes de la cote z . Les essais vont être réalisés en régime stationnaire. On applique des pressions constantes P_1 et P_2 en amont et en aval de l'échantillon et on mesure le débit de gaz en sortie. De la valeur de ce débit, on peut en déduire la perméabilité du matériau.

- Dans le cas d'échantillons saturés en eau, on peut calculer une perméation à l'eau régie par la loi de Darcy :

$$q_l = -\frac{k_\infty}{\mu_l} \frac{dP}{dz} \quad (13)$$

Les essais se basant sur le régime permanent, q_l est invariable selon z . On obtient donc l'expression de débit en liquide suivante :

$$Q_L = \frac{Sk_\infty}{\mu_l e} (P_1 - P_2) \quad (14)$$

avec Q_L : débit de liquide ($m^3.s^{-1}$)

S : section droite de l'échantillon (m^2)

e : épaisseur de l'échantillon (m)

- Dans le cas d'un échantillon sec ou avec un taux de saturation quelconque, la loi de Darcy pour le gaz s'écrit sous la forme suivante :

$$q_g = -\frac{k_{eff}}{\mu_g} \left(1 + \frac{b_k}{P} \right) \frac{dP}{dz} \quad (15)$$

ce qui correspond à un flux molaire N_g ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) défini, dans le cas d'un gaz parfait, par :

$$N_g = \frac{P_g}{RT} q_g \quad (16)$$

En régime permanent, N_g est invariable selon z . On obtient donc après intégration l'expression suivante pour le calcul du flux molaire :

$$N_g = \frac{k_{eff}}{2RT\mu_g e} (P_1^2 - P_2^2) \left(1 + \frac{2b_k}{P_1 + P_2} \right) \quad (17)$$

ou encore

$$N_g = \frac{k_a}{2RT\mu_g} (P_1^2 - P_2^2) \quad (18)$$

A partir de l'équation (17), on peut déduire une nouvelle expression du coefficient de perméabilité apparent :

$$k_a = k_{\text{eff}} \left(1 + \frac{2b_k}{P_1 + P_2} \right) \quad (19)$$

On peut introduire la pression moyenne $P_m = (P_1 + P_2)/2$.

Le dispositif expérimental retenu présente l'avantage de pouvoir également être utilisé dans la mesure des paramètres de diffusion en égalisant les pressions en amont et aval de l'échantillon. Pierre Boulin a estimé des valeurs de perméabilités effectives, pour l'hydrogène au sein de l'argilite de Bure avec une saturation en eau proche de zéro, de l'ordre de $5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (Boulin, 2008). Comme la plupart des expérimentations, cette technique permet d'obtenir une bonne précision sur les valeurs souhaitées et présente la particularité d'être plus rapide que les essais classiques de régime permanent.

2.1.5. Effet de la température

Il a été mis en évidence dans le chapitre 1 que les conditions dans le stockage vont évoluer au cours du temps et notamment la température. L'hydrogène va être produit assez rapidement après la fermeture du stockage quand la température aura déjà atteint son maximum (proche de 90°C). Le transport du gaz peut-être influencé par ces variations de conditions de température.

Au cours d'un essai de perméation, on va obtenir une valeur du flux molaire N_g qui nous permettra de calculer le coefficient de perméabilité apparent k_a d'après les expressions (17) et (18). On a besoin pour le calcul de k_a de la viscosité du gaz étudié, qui varie avec la température selon la loi de Sutherland (Macrossan, 2003; van Itterbeek et Claes, 1938) :

$$\mu = \mu_o \left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 + S_h / T_o}{1 + S_h / T} \quad (20)$$

avec $T_o = 273,15 \text{ K}$ (température de référence)

S_h : température effective nommée constante de Sutherland (K), caractéristique du gaz étudié. Pour $\text{H}_2(\text{g})$, $S_h = 72 \text{ K}$ (Crane, 1988).

$$\mu_o = \mu(T_o) = 8,4 \times 10^{-6} \text{ Pa.s}$$

2.2. Transferts d'espèces au sein d'une phase

Dans un milieu donné, le transfert de matière peut s'effectuer suivant deux processus : la perméation et la diffusion. La perméation est représentative d'un mouvement d'ensemble sous l'effet d'un gradient de pression. La diffusion correspond au mouvement propre d'un constituant par rapport aux autres constituants dû à un gradient de concentration et a généralement lieu lors de la présence de deux espèces au sein du milieu. Comme pour la perméation, la diffusion existe en phase liquide et en phase gazeuse.

Le flux molaire total $\overrightarrow{N_i^T}$ d'un élément correspond donc à la somme du flux advectif et du flux diffusif $\overrightarrow{N_i^D}$:

$$\overrightarrow{N_i^T} = x_i \overrightarrow{N_i} + \overrightarrow{N_i^D} \quad (21)$$

avec x_i : fraction molaire du composant i

2.2.1. Quelques notions sur la diffusion en phase liquide

La diffusion sous forme dissoute correspond au mécanisme initial de transport de l'hydrogène produit au sein du stockage de déchets radioactifs (voir Chapitre 1). La compétition entre la production d'hydrogène et sa diffusion sous forme dissoute régit l'apparition d'une bulle de gaz dans le stockage. Dans ce paragraphe, nous allons donner quelques notions de ce processus.

La concentration d'un élément dans un solvant peut être hétérogène et va tendre à s'homogénéiser avec le temps par le processus de diffusion. Il va y avoir création d'un flux diffusif $\overrightarrow{N_i^D}$ défini par la première loi de Fick (22) :

$$\overrightarrow{N_i^D} = -D_i \overrightarrow{\text{grad}C_i} \quad (22)$$

où $\overrightarrow{N_i^D}$ est la densité de flux molaire dû à la diffusion ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D_i est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i au sein du fluide considéré ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et C_i la concentration de l'espèce diffusante i (mol.m^{-3}).

Cette loi est valable dans un milieu continu libre. Dans un milieu poreux, on utilise un coefficient de diffusion effectif D_i^e au lieu du coefficient de diffusion moléculaire D_i . Le solide va s'opposer à la diffusion du fluide, d'où un coefficient de diffusion effectif D_i^e petit voire très petit devant D_i . La loi de Fick peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\overrightarrow{N_i} = -\theta_i \tau D_i \overrightarrow{\text{grad}C_i} \quad (23)$$

avec $D_i^e = \theta_i \tau D_i$, où τ est la tortuosité du milieu (sans unité).

La tortuosité est définie comme le rapport de la longueur à parcourir sur la longueur réellement parcourue par l'élément présent dans le solvant. Elle met en évidence que le trajet

suivi par l'espèce n'est pas une ligne droite, comme attendu dans un milieu homogène, mais suit un chemin plus long (Figure 13). C'est un facteur intrinsèque du milieu considéré.

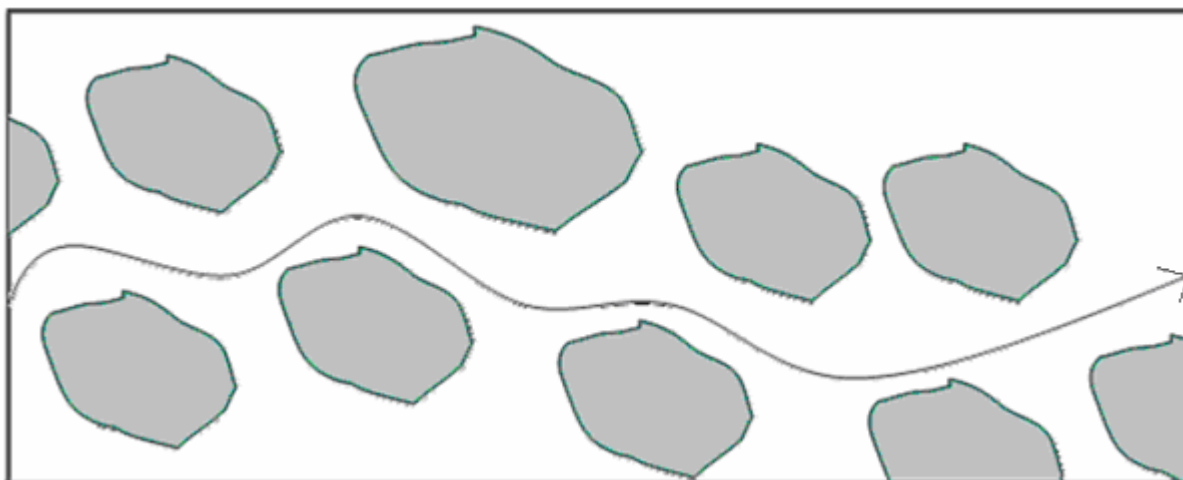


Figure 13 : Cheminement possible d'une molécule dans un milieu poreux donné. Effet de la tortuosité

Les méthodes de mesure du coefficient de diffusion d'une espèce dans une phase liquide sont nombreuses (Shackelford, 1991), on trouve plusieurs méthodes en régime permanent ou transitoire, basées sur la mesure d'un flux aux bornes de l'échantillon ou d'un profil de concentration au sein de celui-ci. Le cas d'un gaz sous forme dissoute pose des problèmes particuliers tels que la mise en solution du côté amont et la récupération et le dosage du côté aval de l'échantillon. Ceci conduit donc à des dispositifs expérimentaux plus ou moins complexes (Hildenbrand, 2003; Jacops et al., 2010). Dans le cas de l'hydrogène, on a la possibilité d'utiliser le gaz tritié comme traceur radioactif (Berne et al., 2009; Ikeda et al., 2011). La technique de détection est relativement simple et sensible mais il y a la problématique de la manipulation de la radioactivité. Pierre Boulin présente une expérience dite « d'écho de diffusion », qui met en jeu une simple mesure de pression mais les résultats se sont avérés très difficiles (voire impossibles) à exploiter (Boulin, 2008).

Au cours de ce travail, nous n'avons pas eu le temps de faire des expérimentations sur ce sujet. Cependant, à partir des données de diffusion dans l'eau de Wise et Houghton (Wise et Houghton, 1966), Pierre Boulin estime un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'eau à 20°C de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Boulin, 2008). Cette valeur va nous être utile par la suite (cf Chapitre 8).

2.2.2. La diffusion en phase gazeuse

a. Définitions

Dans la méthode expérimentale retenue (cf Chapitre 7), on mesure le débit d'hydrogène par dilution dans un autre gaz (hélium ou azote). L'utilisation de deux gaz va donc entraîner une diffusion mutuelle qui implique l'étude de la diffusion en phase gazeuse.

Comme dans un liquide, on peut relier le flux diffusif d'un gaz dans un mélange binaire à son gradient de concentration via la loi de Fick :

$$\overrightarrow{N_i^D} = -D_{i,j} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{P x_i}{RT} \right) \quad (24)$$

avec $\frac{P x_i}{RT}$ qui correspond à la concentration molaire dans le cas d'un gaz parfait et $D_{i,j}$: coefficient de diffusion moléculaire pour un mélange binaire constitué des composants i et j ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Plusieurs auteurs ont défini le coefficient de diffusion moléculaire (Bird et al., 1960; Karaïskakis et Gavril, 2004) comme étant dépendant des masses molaires des différents composants du mélange. On retiendra la formule semi-empirique de Fuller et al. (Fuller et al., 1966) reprise par Karaïskakis et Gavril (Karaïskakis et Gavril, 2004) qui utilise la somme de volumes de diffusion atomique $\sum v$ tabulée dans leur article:

$$D_{1,2} = \frac{0,00143 T^{1,75} \sqrt{(1/M_1 + 1/M_2)}}{P \left[\left(\sum v \right)_1^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v \right)_2^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (25)$$

On peut remarquer que le coefficient de diffusion moléculaire varie avec l'inverse de la pression et varie comme une puissance de la température. De plus, le coefficient de diffusion est indépendant de la composition du mélange.

Ces expressions sont valables dans un milieu libre, pour un milieu poreux, on admet que l'on peut remplacer $D_{1,2}$ par un coefficient de diffusion effectif $D_{1,2}^e$.

Le problème est que l'équation (24) implique que les flux diffusifs des deux gaz soient opposés et de même module sachant que $x_2 = 1 - x_1$. Or, d'après la loi de Graham (Piiper et Worth, 1980), ceci n'est pas vérifié dans le cas de deux gaz de masse molaire différente. Le flux diffusif du gaz 1 peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$N_1^D = - \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} N_2^D \quad (26)$$

Cette relation nous indique que dans le cas de la diffusion de deux gaz, la molécule la plus légère va diffuser plus vite que l'autre.

Les équations de Stefan-Maxwell proposées par Baehr et Bruell permettent de lever cette contradiction et se prêtent à une extension à un nombre quelconque de composants (Baehr et Bruell, 1990) :

$$\frac{\overrightarrow{\text{grad}} P_i}{RT} = \sum_{i \neq j}^m - \frac{x_j \overrightarrow{N_i^D} - x_i \overrightarrow{N_j^D}}{D_{i,j}^e} \quad (27)$$

pour $j = 1, 2, \dots, m$ (m : nombre de constituants).

b. Interactions avec les pores, le Dusty Gas Model

Dans un milieu poreux, l'interaction molécules/paroi des pores vient s'ajouter à l'interaction molécule/molécule et rajoute un second phénomène de diffusion : la diffusion de Knudsen associée à un coefficient de diffusion $D_{i,k}$. La diffusion de Knudsen est donc le pendant de l'effet Klinkenberg pour la diffusion. Cette diffusion ne devient donc plus dépendante de la porosité ou de la tortuosité mais de la taille des capillaires dans lesquelles il y a diffusion.

En se basant sur la 1^{ère} loi de Fick, on propose parfois l'expression suivante du flux diffusif (Sercombe et al., 2007):

$$\overrightarrow{N_i^D} = \frac{1}{\frac{1}{D_{1,2}^e} + \frac{1}{D_{i,k}}} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{P x_i}{RT} \right) \quad (28)$$

Krishna et Wesselingh ou encore Boulin et collaborateurs (Boulin et al., 2012; Krishna et Wesselingh, 1997) présentent un autre modèle pour l'étude de la diffusion en présence d'une matrice solide : le Dusty Gas Model (DGM). Ce modèle permet d'introduire ce phénomène de manière naturelle, en rajoutant le milieu poreux comme un troisième constituant immobile dans les équations de Stefan-Maxwell:

$$\frac{\overrightarrow{\text{grad}} P_i}{RT} = \sum_{i \neq j}^m - \frac{x_j \overrightarrow{N_i^D} - x_i \overrightarrow{N_j^D}}{D_{i,j}} + \frac{\overrightarrow{N_i^D}}{D_{i,k}} \quad (29)$$

Avec l'utilisation de l'expression suivante pour le coefficient de diffusion de Knudsen :

$$D_{i,k} = \frac{d_M}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (30)$$

où d_M est le diamètre des « sphères » du milieu poreux (m).

D'après l'expression précédente (29), le flux de gaz dû à la diffusion N_1^D va être calculé via l'expression suivante du DGM, dans le cas d'un mélange de deux gaz 1 et 2:

$$\overrightarrow{N_1^D} = - \frac{\left[D_{1,k} D_{1,2}^e \frac{P}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} x_1 + D_{1,k} (D_{2,k} + D_{1,2}^e) x_1 \frac{\overrightarrow{\text{grad}} P}{RT} \right]}{(D_{1,2}^e + x_2 D_{1,k} + x_1 D_{2,k})} \quad (31)$$

c. Variation avec la température

Si on se base sur les deux processus de diffusion, tous deux sont dépendants de la température : la diffusion moléculaire est proportionnelle à $T^{1,75}$ (25) et la diffusion de Knudsen est proportionnelle à $T^{0,5}$ en se basant sur le modèle DGM (30). L'expression du phénomène de diffusion global avec la température est assez complexe à évaluer avec la prise en compte des deux processus. On peut simplifier en prenant en compte l'expression du coefficient de diffusion apparent extraite de la 1^{ère} loi de Fick avec une dépendance en T .

d. Méthodes expérimentales de détermination

Expérimentalement pour déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce présente au sein d'une phase gazeuse, on peut utiliser le même dispositif que pour la phase liquide. Concernant les cellules de diffusion, il en existe plusieurs sortes qui se différencient essentiellement par l'appareil de mesure en aval du système. Par exemple, l'équipe de Soukup présente les cellules de Wicke-Kallenbach et de Graham les plus couramment utilisées pour les systèmes binaires (Figure 14) (Soukup et al., 2008). Elles sont constituées de deux compartiments entre lesquels est placé l'échantillon poreux à analyser et à l'intérieur desquels circulent des flux de gaz différents. Dans le cas de la cellule de Wicke-Kallenbach, le flux sortant est analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse alors que pour la cellule de Graham, l'analyse se fait uniquement avec un débitmètre après avoir atteint le régime permanent. Globalement, les deux cellules présentent une incertitude de mesure assez faible et une bonne reproductibilité des mesures. Ces cellules utilisent une succession de disques poreux (1) et d'échantillons (2) afin de limiter le gradient de pression entre la partie amont et aval de la cellule.

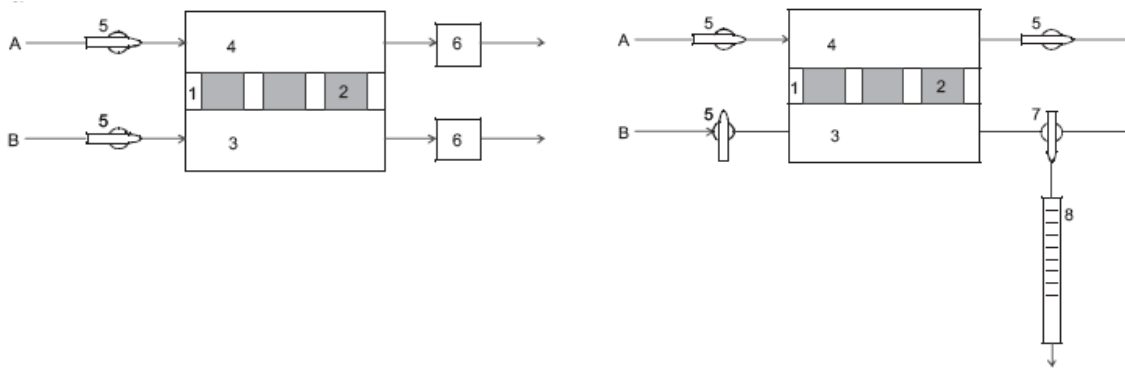


Figure 14 : Cellule de diffusion de Wicke-Kallenbach (gauche) et Graham (droite) avec A et B deux gaz, 1 : disque poreux, 2 : échantillon, 3 et 4 : compartiments aval et amont, 5 : vannes, 6 : chromatographe en phase gazeuse, 8 : débitmètre (Soukup et al., 2008)

Nous avons choisi d'utiliser la cellule décrite pour les essais de perméation en mesurant le débit d'hydrogène par dilution dans un débit fixé d'un autre gaz (cf Chapitre 7). Cette méthode se base sur le régime permanent qui implique que le flux total de chaque gaz est constant le long de l'échantillon:

$$\frac{d}{dz} N_1^T = \frac{d}{dz} N_2^T = 0 \quad (32)$$

avec comme conditions initiales en amont : $P = P_1$, $x_1 = 1$ et $x_2 = 0$ et en aval $P = P_2$, $x_2 = 1$ et $x_1 = 0$.

La résolution de cette équation (32) est complexe dans le cas général et demande l'utilisation d'outil numérique tel que le logiciel de modélisation multiphysique COMSOL présenté dans l'annexe du chapitre 7.

Plusieurs auteurs (Boulin, 2008; Thorstenson et Pollock, 1989) montrent en analysant cette équation que l'effet Klinkenberg et la diffusion Knudsen sont liés, dans cette configuration 1D, avec :

$$D_{i,k} = \frac{b_k k_{eff}}{\mu_i} \quad (33)$$

Cette expression n'est valable que dans le cas du transport par convection ($P_1 > P_2$) et pour le gaz en amont.

Concernant le régime de diffusion pure, c'est-à-dire quand $P_1 = P_2$, l'équation (32) est résolue assez facilement et on obtient la relation suivante :

$$N_1^T = N_1^D = D_{app} \frac{P}{eRT} \quad (34)$$

avec D_{app} : le coefficient de diffusion apparent qui peut être calculé via l'expression suivante valable dans le cas de transfert isobares (Boulin, 2008; Mu et al., 2008) :

$$D_{app} = D_{1,2}^e \ln \left(\frac{D_{1,2}^e + D_{1,K}^e}{D_{1,2}^e + D_{2,K}^e} \right) \frac{1}{\left(1 - \frac{D_{2,K}^e}{D_{1,K}^e} \right)} \quad (35)$$

Au cours des essais de diffusion la grandeur déterminée directement via les mesures de flux molaire de gaz correspond au coefficient de diffusion apparent que l'on obtient via l'équation suivante. Cette notion est similaire au coefficient de perméabilité apparent k_{app} pour les essais de perméation.

$$D_{app} = \frac{N_1^D eRT}{P} \quad (36)$$

Avec la méthode en régime permanent présentée dans le paragraphe de perméation, Pierre Boulin a estimé une valeur des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'azote pour un échantillon d'argilite sec, de l'ordre de $1,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion de Knudsen et $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le coefficient de diffusion moléculaire (Boulin, 2008).

2.3. Pression d'entrée et percée capillaire

2.3.1. Définitions

L'hydrogène gazeux va donc être produit suite à la corrosion en condition anaérobie des éléments métalliques présents dans le stockage. Quand la pression devient suffisamment importante, il y a coexistence de trois phases à l'interface conteneur-argilite : hydrogène gazeux, eau porale et matrice solide (supposée homogène) de la couche géologique. Sous l'effet de la pression, le gaz tend à pénétrer dans l'argilite et son mouvement est régi par deux grandeurs : l'angle de mouillage et la tension superficielle. L'angle de mouillage γ correspond à l'affinité du liquide avec le solide (Figure 15). Plus cet angle est petit et plus le liquide est mouillant.

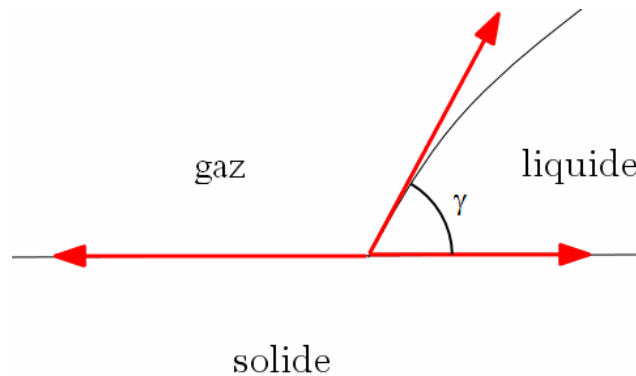


Figure 15 : Définition de l'angle de mouillage entre phase liquide, solide et gazeuse

La tension superficielle σ est un autre paramètre qui intervient. Il s'agit d'une force linéique qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents et tend à minimiser l'aire de cette interface. Elle est responsable du phénomène de capillarité, elle permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau ou encore à la sève de monter dans un arbre. Son unité est le newton par mètre (N.m^{-1}).

La pression capillaire est définie comme la différence de pression entre les deux côtés de l'interface. D'après la loi de Laplace (De Marsily, 1986) (37), elle est reliée à la courbure de l'interface et à la tension superficielle par la relation suivante :

$$P_c = P_g - P_l = \frac{\sigma}{R_c} \quad (37)$$

avec P_c : pression capillaire (Pa)

P_g : pression du gaz (fluide non mouillant) (Pa)

P_l : pression du liquide (fluide mouillant) (Pa)

R_c : rayon de courbure de l'interface (m)

Si l'on considère les pores comme des cylindres de rayon r , la loi de Laplace peut se mettre sous la forme suivante :

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \gamma}{r} \quad (38)$$

Le fluide non mouillant ne va donc pénétrer au sein du milieu poreux que si sa pression est supérieure à la pression capillaire. Cette pression contrôle l'avancée d'une interface gaz-liquide dans un pore. Son évolution au sein du matériau est associée à différents niveaux de pression (Hildenbrand, 2003) : la pression d'entrée, la pression de percée et la pression résiduelle (Figure 16).

- La pression d'entrée correspond à la pression nécessaire pour que le fluide non mouillant commence à pénétrer au sein du milieu poreux saturé (Gallé, 2000). A cette pression, le gaz commence à envahir les pores de plus grande taille (Figure 16b).

- Si on continue d'augmenter la pression de gaz, on va atteindre la pression de percée. A cette pression, il se développe un chemin continu de gaz au sein du milieu poreux. Cette pression est obtenue en appliquant la loi de Laplace (37) aux pores interconnectés de plus grande taille. Si la pression continue d'augmenter, il y a création de chemins additionnels de fluides non mouillant (Figure 16c).

- Si la différence de pression retombe en dessous de la pression de percée, un phénomène de réimbibition se produit. Le liquide va envahir à nouveau les chemins récemment créés en commençant par ceux avec les plus petits diamètres et va finir par refermer les chemins de gaz. La différence de pression va se stabiliser à une certaine valeur. On parle alors de pression résiduelle (Figure 16d).

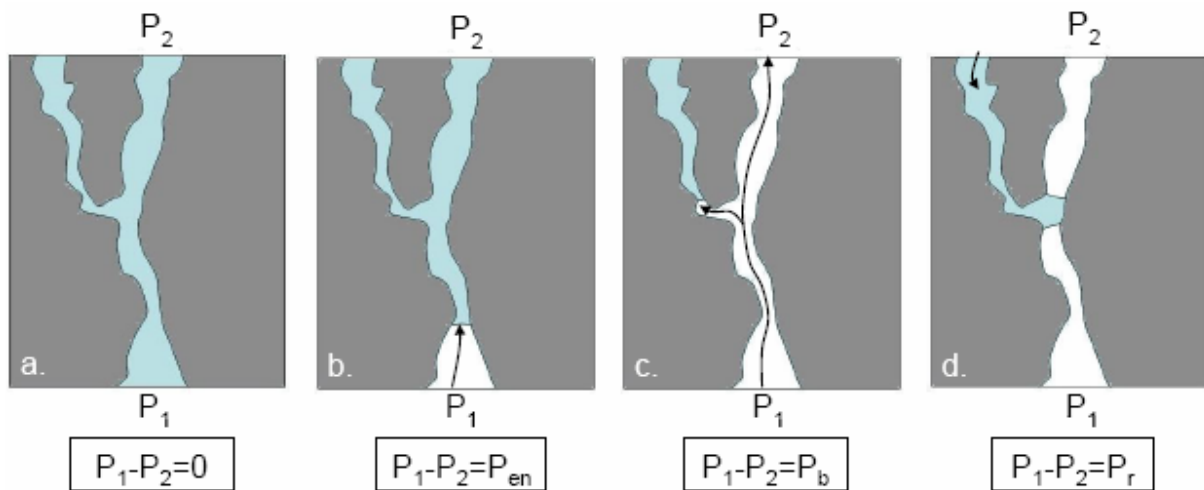


Figure 16 : Principe du phénomène de percée capillaire et de réimbibition avec P_{en} : pression d'entrée, P_b : pression de percée et P_r : pression résiduelle (les phases gazeuse, liquide et solide sont représentées en blanc, gris et bleu respectivement) (Bachaud, 2010).

2.3.2. Méthodes expérimentales

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation de la pression d'entrée. La plus simple est la **porosimétrie au mercure** qui permet de caractériser la distribution de tailles de pores d'un matériau, et d'en déduire une estimation de la pression d'entrée (Dana et

Skoczylas, 2002a; Egermann et al., 2006; Li et al., 2005). Elle consiste à injecter du mercure, liquide non mouillant, au sein d'un matériau dans lequel le vide a été préalablement réalisé. L'injection se fait par augmentation progressive de la pression en mercure et ce dernier va envahir successivement les gros puis les petits pores. La courbe du volume de mercure pénétrant le milieu poreux en fonction de la pression appliquée permet, à l'aide de la loi de Laplace et des valeurs de tension superficielle et d'angle de contact du système mercure/vide/roche, d'obtenir le diamètre de (méso et macro) pore minimal à partir duquel le mercure commence à envahir le matériau. La pression d'entrée est estimée à partir du moment où le mercure envahit de manière significative le matériau. Les avantages de cette technique sont sa simplicité et sa rapidité. Par contre, il s'agit d'une estimation qualitative étant donné que l'estimation de la pression à partir de laquelle le mercure envahit le matériau est assez subjective. De plus, les paramètres σ et γ ne sont pas forcément connus pour tous les systèmes binaires.

La méthode pas à pas, appelée également approche standard, consiste à augmenter la pression du gaz en amont de l'échantillon saturé par paliers et à mesurer le débit du liquide en aval (Carles et al., 2010; Egermann et al., 2006; Gallé, 2000; Li et al., 2005). Le débit en aval est nul tant que le gaz n'a pas pénétré dans l'échantillon. Lorsque la pression en amont atteint la pression d'entrée, le gaz a pénétré dans l'échantillon et un premier débit d'eau est mesuré. La pression en amont continue à augmenter et on va observer une hausse importante du débit en sortie accompagnée de l'apparition de bulles de gaz dans le liquide qui indique que la percée du gaz a bien eu lieu. La pression d'entrée correspond à la différence de pression entre l'amont et l'aval au moment de la percée (Figure 17). Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'interprétation, par contre le débit liquide en sortie est souvent difficile à détecter pour des argiles à faible macroporosité, sachant que le débit juste après avoir atteint la pression d'entrée est faible. L'expérience peut être assez longue étant donné que pour être le plus précis possible les paliers de pression doivent être graduels.

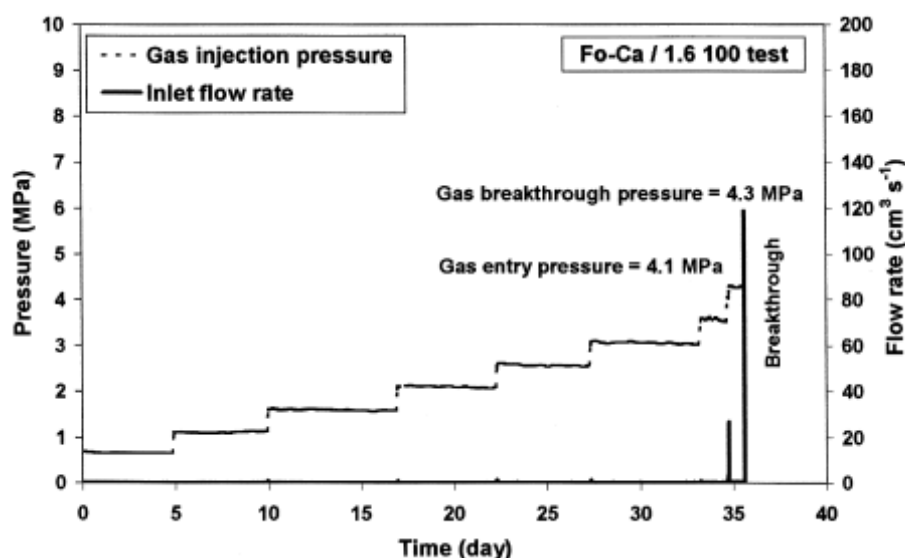


Figure 17 : Expérience de mesure de pression d'entrée de H₂ dans une smectite calcique avec l'évolution de flux de sortie en eau correspondant (Gallé, 2000)

Dans la Figure 17, on peut remarquer que la pression de percée est atteinte au bout d'environ 35 jours lorsque le débit d'eau en aval augmente fortement. La pression d'entrée pour cet essai est estimée à 41 bar.

La méthode par injection continue est une autre possibilité pour déterminer la pression d'entrée d'un gaz au sein d'un matériau donné (Egermann et al., 2006; Rudd et Pandey, 1973). Elle consiste à injecter de façon continue le gaz en amont de l'échantillon à un débit très faible. La pression en amont est mesurée et on peut observer des sauts qui correspondent aux différentes pressions d'entrée si le matériau est très hétérogène. Les différents sauts correspondent au passage du gaz à travers les différentes hétérogénéités au sein du matériau (pores, inclusions d'un minéral...). L'inconvénient majeur de cette technique est sa tendance à surestimer la pression d'entrée parce qu'elle néglige le gradient visqueux dans la phase liquide.

Une autre approche est la **méthode de pression capillaire résiduelle** (Hildenbrand et al., 2002). Le principe est de mettre un échantillon saturé en eau entre deux réservoirs de gaz entre lesquels on impose une différence de pression supérieure à la pression d'entrée. Le réservoir en aval de l'échantillon est fermé et celui de l'amont, peut être fermé ou maintenu à pression constante (Figure 18). On va observer une augmentation de pression en aval due au passage du gaz à travers l'échantillon. La différence de pression entre les deux réservoirs va tendre à diminuer, le phénomène de réimbibition se met alors en place. A la fin de l'essai, la différence entre ces deux pressions correspond donc à la pression résiduelle, au-dessus de laquelle la phase mouillante peut être déplacée. Cette méthode a l'avantage d'être rapide comparée aux autres techniques et présente une bonne reproductibilité, par contre elle tend à sous-estimer la pression d'entrée (Zweigel et al., 2004). La relation entre la pression résiduelle et la pression d'entrée n'est pas vraiment définie et elle dépend de beaucoup de paramètres tels qu'entre autres le réseau de pores et les conditions expérimentales (pression de confinement, température...). Certains auteurs estiment qu'au maximum la pression résiduelle correspond à la moitié de la pression d'entrée (Boulin et al., 2011; Vassenden et al., 2003).

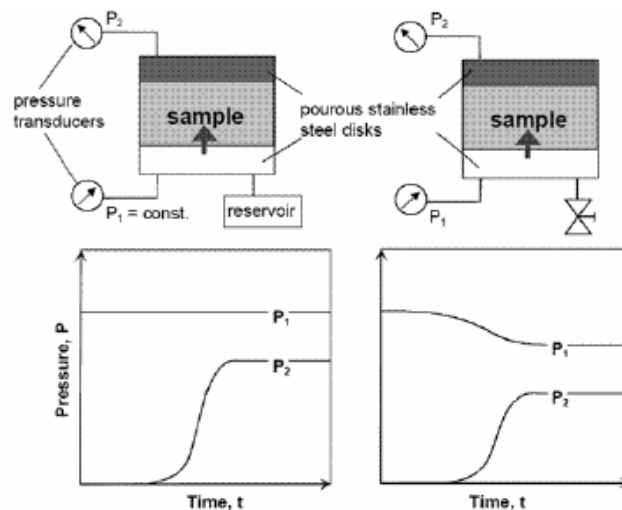


Figure 18 : Schémas expérimentaux pour la mesure de la pression résiduelle
(Hildenbrand, 2003)

La méthode de la pression d'entrée dynamique consiste à placer dans une cellule l'échantillon saturé en liquide puis à pousser ce même liquide par une pression de gaz P_g supérieure à la pression d'entrée P_e (estimée par une autre méthode telle que la porosimétrie mercure) (Carles et al., 2010; Egermann et al., 2006). La pression en aval P_w est maintenue

constante tout au long de l'essai. Tant que l'interface gaz/liquide se situe toujours en amont de l'échantillon, on observe un débit de ce même liquide en sortie défini par le gradient de pression $\Delta P_1 = P_g - P_w$. Puis lorsque le gaz pénètre dans l'échantillon, on assiste à une diminution du débit en sortie (Figure 19) due au fait qu'une partie de la pression appliquée va être utilisée pour contrer la pression capillaire. Le nouveau gradient de pression est égal à $\Delta P_2 = P_g - P_w - P_e$. Cette différence de pression totale entre l'amont et l'aval de la cellule est régie par la loi de Darcy (4) avec la nouvelle valeur de débit Q_2 et la perméabilité k calculée à partir du débit avant l'entrée du gaz dans le matériau. La pression d'entrée peut donc être obtenue à partir de la relation suivante :

$$P_e = P_g - P_w - \frac{e\mu}{Sk} Q_2 \quad (39)$$

Cette méthode permet d'obtenir des valeurs de pression d'entrée avec une bonne précision et assez rapidement. Par contre, cette méthode n'est pas vraiment adaptée pour les milieux très peu perméables, pour lesquels le changement de débit peut être difficile à détecter (Figure 19) (Carles et al., 2010).

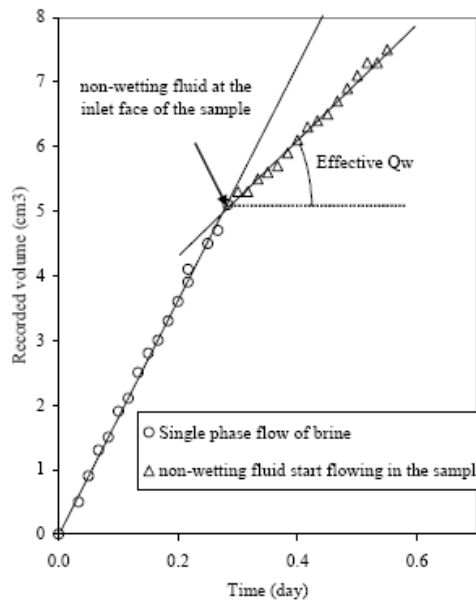


Figure 19 : Courbe typique obtenue du débit de liquide en fonction du temps avec la méthode dynamique de mesure de pression d'entrée (Egermann et al., 2006)

Enfin Meyn a développé **la méthode de soutirage dynamique** (Meyn, 1999). Cette méthode est similaire à la méthode d'approche dynamique à cette différence près que la pompe est placée en aval de la cellule afin d'extraire l'eau avec un débit constant. Cette méthode se réalise en trois étapes : tout d'abord l'eau se déplace de l'amont vers l'aval. Comme pour un essai classique en régime permanent, la pression en aval va atteindre un équilibre. Puis le gaz va commencer à être en contact avec la surface du matériau. Or la pression de pore étant encore trop importante pour que le gaz pénètre dans l'échantillon, la pression en aval va donc diminuer à cause de l'extraction constante en aval de la cellule. Quand la pression aval diminue, la pression de pore va en faire de même permettant ainsi au gaz de pénétrer dans l'échantillon. Le gaz va donc déplacer l'eau et la pression en aval va

arrêter de diminuer. La différence de pression en aval avant et après l'entrée du gaz correspond à la pression d'entrée.

Cette méthode peut être rapide pour les échantillons perméables. Par contre, elle est peu adaptée pour des matériaux peu perméables. De plus lorsqu'une forte P_e doit être mesurée, la chute de pression effective au sein de l'échantillon est très importante, ce qui peut entraîner une évolution de la structure pendant l'essai.

Les méthodes qui semblent les plus précises pour évaluer la pression d'entrée sont la méthode de la pression d'entrée dynamique et l'approche standard. Cette dernière, bien que plus longue que les autres, semble donner de bonnes valeurs de P_e . Nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps la méthode de pression capillaire résiduelle, qui permet par des mesures « rapides » d'obtenir un ordre de grandeur de la pression d'entrée. Puis, en fonction des résultats obtenus et du temps restant, nous voulions développer la méthode d'approche standard pour avoir une estimation plus précise de cette donnée. Nous verrons (Chapitre 8) que nous n'avons pu exploiter que la méthode de pression capillaire résiduelle mais que cette dernière nous a donné un bon encadrement de la pression d'entrée. La pression d'entrée de l'argon et l'hélium dans l'argilite saine de Bure est estimée proche de 50 bar, et de 30 bar pour la zone endommagée (ANDRA, 2005). On estime que la pression d'entrée de l'hydrogène sera du même ordre de grandeur que cette valeur. En effet, la pression d'entrée dépend principalement de la tension superficielle du couple eau-gaz et cette propriété est du même ordre de grandeur pour He, Ar et H₂ (Massoudi et King, 1974).

Il est important de noter que la mesure de la pression d'entrée de gaz dans un matériau faiblement perméable est un véritable défi, qui va au-delà de la problématique du stockage souterrain de déchets radioactifs.

2.4. Bilan sur le transfert en milieu poreux

La compréhension du transfert d'un gaz au sein d'un milieu poreux vient en partie de la détermination de paramètres tels que le coefficient de perméabilité effectif et les coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen. Ces données vont permettre de mieux comprendre le déplacement de l'hydrogène gazeux à travers la couche du Callovo-Oxfordien pour différents degrés de saturation et à différentes températures. Les méthodes de détermination choisies sont basées sur le régime permanent qui permet d'obtenir une précision plus importante sur les valeurs de coefficient de transport. Les débits de gaz sont mesurés par dilution, ce qui donne une meilleure sensibilité qu'une mesure directe. L'argilite du Callovo-Oxfordien présente une porosité assez variée avec une grande proportion de microporosité, on s'attend donc à un effet Klinkenberg assez marqué. Enfin pour la mesure de la pression d'entrée, la méthode de la pression capillaire résiduelle a été retenue du fait de sa mise en œuvre facile.

Chapitre 3 : Réactivité de $\text{H}_2(\text{g})$ dans le contexte du stockage

Outre les propriétés de transport de l'hydrogène gazeux à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien, il est nécessaire d'estimer la possible réactivité de ce gaz dans le contexte du stockage géologique. En effet, l'hydrogène est un gaz réducteur et peut ainsi réagir avec des espèces oxydées présentes dans la couche géologique ou apportées par les déchets. Dans les conditions retenues pour le stockage géologique, la température atteint au maximum 90-100°C (Figure 8). On peut donc envisager, au vu des conditions habituelles dans lesquelles les réactions impliquant l'hydrogène gazeux ont lieu (voir Chapitre 6), que les cinétiques de réactions seront lentes.

D'après la composition minéralogique d'une partie de la couche du Callovo-Oxfordien (Tableau 3) et la composition de l'eau porale du site (Tableau 4), l'hydrogène est susceptible de réagir avec les espèces oxydées suivantes: S(VI), S(-I), C(IV), Fe(III) et N(V). Ces espèces se trouvent principalement sous la forme de célestine et sulfate aqueux pour S(VI), de la pyrite présente en faible proportion dans le Callovo-Oxfordien pour S(-I), de carbonates (calcite, dolomite, ankérite et sidérite) pour C(IV), de phases argileuses et minéraux ferrifères pour Fe(III) et de colis de déchets pour N(V). Il faut noter que les carbonates et les sulfates sont présents en grande quantité comparés aux minéraux ferrifères, mais que la réduction du carbonate (C(IV)) par l'hydrogène n'a pas lieu, sur une échelle de temps de l'ordre du million d'années, sans catalyseur de type enzymatique (Fontecilla-Camps et al., 2009).

3.1. Caractéristiques physico-chimiques

3.1.1. Généralités

Le dihydrogène est un gaz dont la température de fusion est de -259,14°C et celle d'ébullition de -252,87°C sous une atmosphère. Sa masse volumique est de 0,08988 g.L⁻¹ à 15°C et 1 atm. Il est très léger et ceci peut être un inconvénient au niveau des manipulations pour les fuites. La liaison H-H est très forte (436 kJ.mol⁻¹) et la molécule présente un caractère apolaire. Il faut donc franchir une barrière énergétique élevée pour initier des réactions impliquant l'hydrogène (Weast, 1982).

L'hydrogène, sous forme gazeuse, est peu visqueux ($\mu = 8,65 \times 10^{-6}$ Pa.s) et présente un coefficient de diffusion dans l'air de $6,1 \times 10^{-5}$ m².s⁻¹ dans les conditions normales de température et de pression (Foh et al., 1979). Par comparaison, le gaz naturel CH₄(g) présente un coefficient de diffusion de $1,6 \times 10^{-5}$ m².s⁻¹, l'hydrogène diffuse donc très vite s'il y a une fuite dans une pièce et vu sa faible densité, s'échappera par le haut. L'hydrogène sous forme dissoute présente un coefficient de diffusion beaucoup plus faible ($5,0 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹ à 20°C) (cf paragraphe suivant) comme le gaz naturel ($2,4 \times 10^{-9}$ m².s⁻¹ à 20°C) (Wise et Houghton, 1966)

3.1.2. Solubilité de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz très peu soluble dans l'eau. Dans les conditions normales de température et de pression (1 atm et 25°C), la solubilité est de 0,784 mol.m⁻³ dans l'eau (Ortiz et al., 2002) et de 37 mol.m⁻³ sous P = 50 bar et T = 30°C. Une expression de la loi de Henry (40) met en avant la relation entre la quantité de gaz solubilisée ($m_{H_2(aq)}$ en kg(H₂) / kg(H₂O)) et sa pression en équilibre au-dessus de la solution ($P_{total} X_{H_2(g)}$ en bar) dans un solvant quelconque (Jauregui-Haza et al., 2004; Purwanto et al., 1996). Dans le cas du solvant eau, on obtient :

$$m_{H_2(aq)} = K_H P_{total} x_{H_2(g)} \quad (40)$$

avec $m_{H_2(aq)}$: fraction massique d'hydrogène gazeux dissous dans l'eau ($kg(H_2) / kg(H_2O)$)

K_H : constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau à 20°C (bar^{-1})

P_{total} : pression totale de la phase gaz (bar)

$x_{H_2(g)}$: fraction molaire d'hydrogène dans la phase gaz (sans unité)

Cette loi n'est valable que pour les gaz et solutions avec des comportements idéaux, elle ne s'applique pas aux solutions salines concentrées et des corrections doivent être appliquées pour des pressions partielles élevées. La variation du logarithme de la constante de Henry associée à l'hydrogène est présentée dans la Figure 20 :

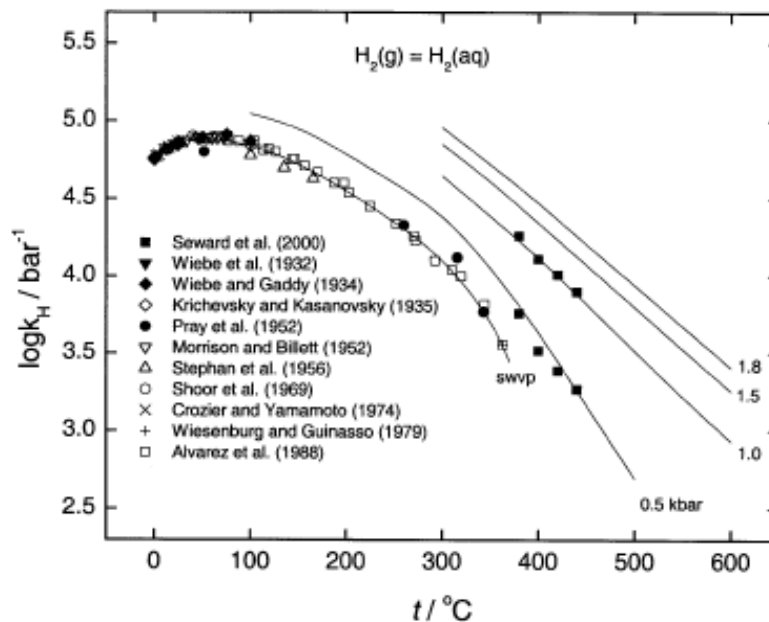


Figure 20 : Dépendance du logarithme de la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau en fonction de la température et de la pression (swvp : pression de vapeur saturante). Les symboles proviennent de données expérimentales et les courbes sont issues des calculs de Stefánsson et Seward basés sur les équations d'état pour les gaz (Stefánsson et Seward, 2003).

La constante de Henry diminue faiblement dans la gamme 25-80°C ce qui implique que la solubilité de l'hydrogène dans l'eau va diminuer de façon limitée dans cette gamme de température.

On utilise également la notion de coefficient de solubilité de Bunsen (β) qui est défini par le volume de gaz, dans les conditions de pression et température normales, dissous à l'équilibre par litre de liquide à une température donnée et sous la pression atmosphérique. D'après Crozier et al. (Crozier et Yamamoto, 1974), le coefficient de Bunsen peut être exprimé en fonction de la température et de la salinité selon la relation suivante, qui dérive de l'équation de Clapeyron :

$$\ln \beta = A_1 + A_2 \left(\frac{100}{T} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S_a \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100} \right) + B_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (41)$$

où A et B sont des constantes, T la température en K et S_a la salinité (ou concentration totale de sels dissous) en g.L^{-1} .

Les coefficients pour l'hydrogène sont les suivants : $A_1 = -39,96$, $A_2 = 53,94$, $A_3 = 16,31$, $B_1 = -0,036$, $B_2 = 0,017$ et $B_3 = -0,0023$. Dans le COx, S_a est typiquement égal à $2,39 \text{ g.L}^{-1}$ (d'après Tableau 4).

La loi de Henry et la notion de coefficient de Bunsen sont deux définitions courantes pour estimer la solubilité d'un gaz dans un solvant. Par la suite, nous avons choisi d'utiliser la notion du coefficient de Bunsen pour calculer la solubilité de l'hydrogène dans nos conditions expérimentales. Dans nos conditions de température et pression (90°C et proche de 1 bar), $0,109 \text{ mmol}$ de H_2 peut se dissoudre dans 200 mL d'une solution NaCl(aq) à 40 mM .

3.1.3 Potentiel d'oxydo-réduction

La réactivité de l'hydrogène, vis-à-vis d'espèces oxydées, dépend de son potentiel d'oxydo-réduction à une température et pression donnée. Si on considère la demi-réaction $x\text{Ox} + ne^- = y\text{Red}$ entre une forme oxydée Ox et une forme réduite Red d'un même élément, le potentiel d'oxydo-réduction E_H associé à cette demi-réaction est défini par l'équation de Nernst (Stumm et Morgan, 1996):

$$E_H = E_H^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^x}{a_{\text{Red}}^y} \right) \quad (42)$$

où : E_H° : potentiel standard du couple d'oxydo-réduction mis en jeu (V)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

F : constante de Faraday ($96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$)

n : nombre d'électrons transférés au cours de la réaction

a : activité chimique de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite

La connaissance du potentiel d'oxydo-réduction du couple H^+/H_2 est essentielle pour déterminer sa réactivité dans les conditions du Callovo-Oxfordien. Si le pH de l'eau est proche de la neutralité, comme c'est le cas de l'eau porale du COx, les potentiels des principaux couples d'oxydo-réduction sont ceux donnés dans la Figure 21.

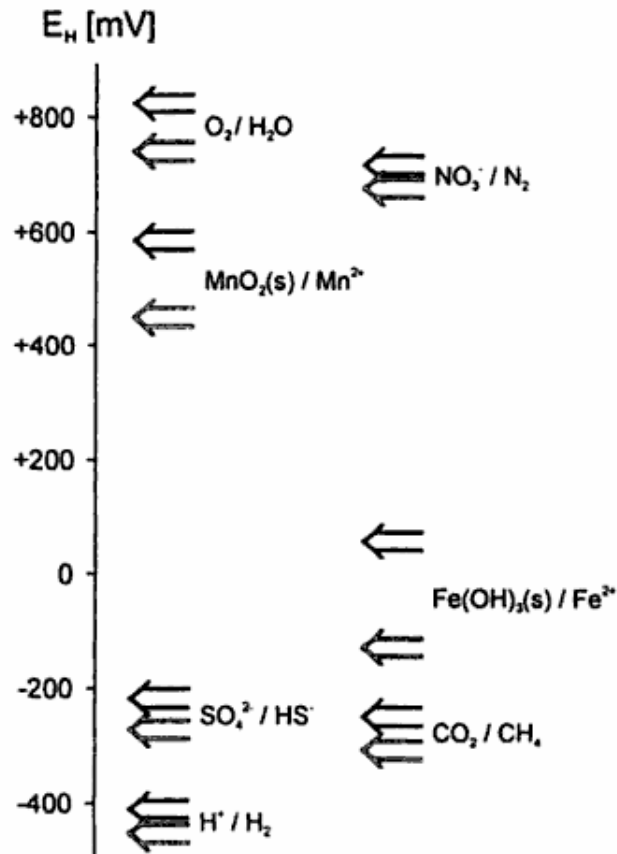


Figure 21 : Potentiels d'oxydo-réductions de quelques couples dans des eaux naturelles à pH 7 (flèche haute du couple) et pH 8 (flèche basse du couple), calculés avec $[Red] = 1 \text{ M}$ et $[Ox] = 1 \text{ M}$ sauf pour $[Mn^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ (Sigg, 1999)

La Figure 21 souligne la possible réactivité de l'hydrogène gazeux avec des espèces constituant l'eau porale, telles que les sulfates SO_4^{2-} , les ions ferriques $Fe(OH)_3$ ou encore en théorie, mais non en pratique à cause de la lenteur de la réaction, le CO_2 .

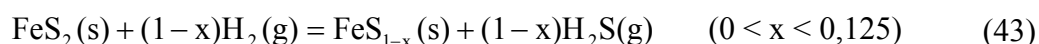
Le potentiel E_H pour le couple H^+/H_2 est de -0,40 V pour une concentration en H^+ de 10^{-7} M et $P_{H_2} = 0,21 \text{ atm}$. Si la pression en $H_2(g)$ augmente à 5 atm, le potentiel va être égal à -0,44 V. Plus la pression en hydrogène va augmenter et plus le potentiel E_H du couple H^+/H_2 va diminuer.

3.2. Réactions avec les espèces présentes au sein de l'argilite de Bure

3.2.1. Pyrite

La pyrite (FeS_2) est un minéral sulfuré représentant un oxydant potentiel pour l'hydrogène du fait de la présence du soufre au degré d'oxydation (-I) qui peut être réduit au degré d'oxydation (-II). Bien que présent en faible quantité au sein de la formation du

Callovo-Oxfordien (teneur maximale de 2% massique), il est intéressant d'étudier la réaction possible entre l'hydrogène et ce minéral régie par l'équation suivante :



La pyrite peut être réduite en mackinawite ou troilite (FeS), ou en pyrrhotite (FeS_{1-x}) avec un dégagement de sulfure d'hydrogène (H_2S). Truche et collaborateurs ont étudié cette réaction avec des pressions en hydrogène gazeux variant de 0 à 18 bar, des températures de 90 à 180°C et dans des solutions carbonatées avec un pH compris entre 6,9 et 8,7 (Truche et al., 2009a). Une précipitation de pyrrhotite et un dégagement de sulfures en solution ont été observés avec une cinétique dépendante des conditions expérimentales (température, pression d'hydrogène, rapport eau/pyrite...). Différentes techniques d'analyses ont confirmé la réduction de pyrite en pyrrhotite telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 22).

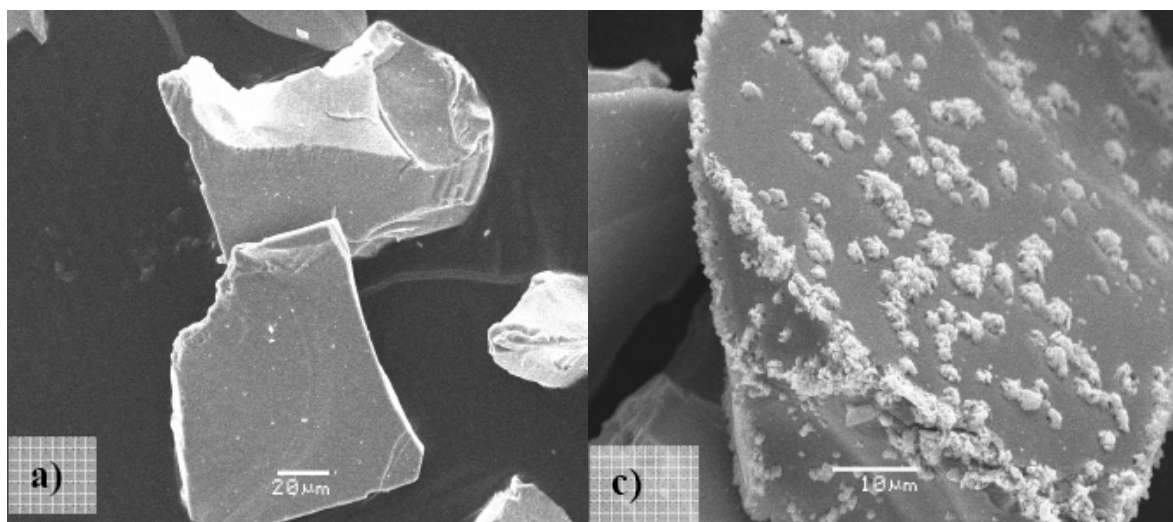


Figure 22 : Images MEB a) Pyrite après nettoyage au bain à ultrasons c) Pyrite après 300h de réaction à 150°C et P_{H_2} = 8 bar avec des précipitations de pyrrhotites en surface (Truche et al., 2009a).

Deux types d'échantillons ont été étudiés, une poudre très fine avec des particules de tailles inférieures à 40 μm (surface spécifique : 3,22 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et une poudre plus grossière avec des particules de dimension comprise entre 40 et 80 μm (surface spécifique : 0,78 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) de manière à mettre en évidence l'effet de la surface spécifique sur la réaction. Les plus fines particules sont plus réactives étant donné qu'elles présentent une plus grande surface de réaction. La température et la pression en hydrogène jouent également un rôle important sur la cinétique de la réaction. D'après le principe de Le Chatelier, plus la teneur en hydrogène gazeux est importante et plus la production de sulfures est grande. Pour ce qui est de la température, une réaction à 90°C pendant 3 mois sous 8 bar d'hydrogène a été conduite sans résultats probants, une faible quantité de pyrrhotite a précipité et peu de sulfure d'hydrogène a été détecté dans la phase gazeuse. Pour confirmer l'effet de la température, deux essais ont été effectués à 120 et 180°C. Il a été mis en évidence que la production de sulfure d'hydrogène

augmente avec la température ($0,60 \text{ mmol.m}^{-2}$ à 180°C comparé à $0,05 \text{ mmol.m}^{-2}$ à 120°C pour une pression de 18 bar en hydrogène soit une augmentation d'un facteur 12). Le pH a également un effet sur la réaction, plus celui-ci est basique plus la cinétique est importante. La réaction est régie par un mécanisme de dissolution-précipitation ; la précipitation des cristaux de pyrrhotites est gouvernée par la dissolution de la pyrite.

3.2.2. Matières organiques

La teneur en matière organique au sein de la formation du Callovo-Oxfordien est faible et dépasse rarement 1 wt%. La teneur maximale est située à la base de la formation de la couche géologique et on a observé trois endroits où la teneur atteint 2 wt% (456 m, 516 m et 651 m) (Hautevelle et al., 2007). Au niveau du laboratoire souterrain, la matière organique a une teneur assez homogène. Les espèces composant la matière organique sont diverses, on trouve les alcanes qui sont les composés majoritaires provenant des sédiments biodégradés. Ils sont synthétisés directement à partir des organismes vivants (algues, bactéries...) et leur longueur de chaîne varie de C_{13} à C_{26} . Les matières organiques sédimentaires proviennent soit des matières autochtones, telles que la biomasse marine (algues, planctons) soit des matières allochtones. Des analyses par spectrométrie de masse de l'élution du CO_x ont également montré la présence d'acide subérique, sorbique et tiglique (C. Landesman, travaux non publiés).

Des études ont été menées sur l'interaction entre l'argilite du Callovo-Oxfordien et les composés organiques (Claret et al., 2004; Schäfer et al., 2003). Il a été mis en évidence qu'en présence de matières organiques, les minéraux argileux de l'argilite sont moins réactifs comparés à des systèmes contenant uniquement une phase argileuse comme la smectite.

Concernant l'interaction possible entre l'hydrogène et les matières organiques, peu d'informations sont disponibles. Toutefois, on peut noter la réduction du carbone réalisée de façon industrielle depuis le 20^{ème} siècle sous le nom de la réaction de Fischer-Tropsch (53) entre le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène gazeux. Cette réaction implique des conditions dures telles qu'une haute température (de 150 à 300°C) et l'utilisation de catalyseurs à base de cobalt ou de fer et entraîne une production importante de méthane CH_4 .

Globalement il existe peu (ou pas) d'informations sur la possible réactivité de l'hydrogène avec la matière organique dans les conditions de stockage. On peut néanmoins affirmer que les conditions de réduction doivent être assez dures pour obtenir une quantité significative de méthane, produit majoritaire de ces réactions.

3.2.3. Les ions ferriques Fe(III)

Les ions ferriques sont présents au sein des argiles sous différentes formes ; oxydes et hydroxydes de fer (Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$...) et fer structural au sein des structures octaédriques de la fraction argileuse (Gaucher et al., 2004). D'après les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction des couples H^+/H_2 et $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ dans les conditions du site de stockage, l'hydrogène peut théoriquement réduire les ions ferriques (Figure 21).

La réduction des argiles est beaucoup étudiée depuis quelques années du fait de l'importance de leur état d'oxydation qui définit les propriétés physico-chimiques de ces matériaux : capacité d'échange cationique (CEC), gonflement, charge des feuillet, couleur... (Drits et Manceau, 2000; Favre et al., 2006; Stucki et al., 1996). Le couple $\text{Fe(III)}_{\text{st}}/\text{Fe(II)}_{\text{st}}$

(st : structural) est important pour les mondes industriel et agricole. De plus, ceci peut avoir un impact sur le comportement des polluants organiques tels que les nitrobenzènes, le CCl_4 ,...et les anions métalliques sensibles aux propriétés d'oxydo-réduction dans l'environnement, tels que les ions chromate (Cr(VI)) et arsenate (As(V)), qui sont des polluants majeurs (Charlet et al., 2005; Stucki et al., 1996).

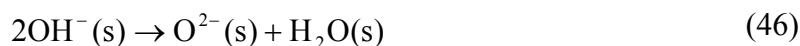
Parmi les réducteurs les plus utilisés, on trouve le dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ qui est un réducteur puissant (Drits et Manceau, 2000; Komadel et al., 1990; Komadel et al., 2006; Lear et Stucki, 1985), et d'autres réducteurs moins couramment utilisés tels que les sulfures S^{2-} , le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, l'hydrazine N_2H_4 , l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, l'hydroquinone $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ et l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Stucki et al., 1996). La réduction par le dithionite de sodium peut se faire à température ambiante (25°C) comme à des températures intermédiaires (75°C) (Komadel et al., 1990). L'hydrogène gazeux est très peu utilisé pour réduire les ions ferriques du fait des conditions de réactions assez dures requises, Lear et Stucki mettent en avant une réduction seulement possible à haute température (370°C) d'une argile dioctaédrique, régie par l'équation suivante (Lear et Stucki, 1985):



Jozwiak et al. ont étudié la réduction de différents oxydes et hydroxydes de fer par l'hydrogène gazeux (Jozwiak et al., 2007). Ils ont utilisé soit de l'hydrogène pur à 99,99% soit un mélange argon-hydrogène à 5%. La température de réaction dépend du réactif utilisé, par exemple la wüstite FeO réagit très peu à des températures inférieures à 570°C . Il est possible d'observer une partie de sa réduction à des températures intermédiaires ($<300^\circ\text{C}$) mais pour obtenir une réduction totale la température doit être plus importante ($>500^\circ\text{C}$). En augmentant la température, on s'affranchit des contraintes cinétiques. La réduction par l'hydrogène gazeux est fortement influencée par les conditions de température, de pression et par le temps de réaction. Addison et Sharp ont étudié la réduction par $\text{H}_2(\text{g})$ d'une argile dioctaédrique (nontronite) et trioctaédrique (crocidolite) à haute température ($> 270^\circ\text{C}$) (Addison et Sharp, 1963). Ils ont mis en évidence une réduction complète des ions ferriques à 370°C avec une concentration de 38,9 mL de H_2/g de nontronite, comparée à la réduction de la crocidolite qui est plus lente et optimale pour une température de 460°C . Concernant le mécanisme de la réaction, ils estiment que la formation de Fe(II) peut intervenir avec ou sans déshydroxylation. Ils n'observent cependant pas de perte d'ions hydroxyles structuraux en dessous de 450°C . Ils confirment que la réduction par $\text{H}_2(\text{g})$ implique des échanges de protons et d'électrons.

Différents mécanismes de réduction ont également été proposés depuis quelques années. Les modèles développés par plusieurs auteurs (Drits et Manceau, 2000; Gan Huamin et al., 1992; Stucki et Roth, 1977) reposent sur un modèle de Tullock et Roth qui met en avant un transfert électronique de l'agent réducteur à l'ion Fe^{3+} structural pour produire Fe^{2+} (45), puis une déshydroxylation d'un feuillet octaédrique (46) suivie d'une protonation d'un atome d'oxygène (47) (Tullock et Roth, 1975).





Stucki et Roth ont introduits des coefficients stœchiométriques à ces équations, la charge de la couche dépend donc du nombre stœchiométrique qui régit la quantité d'ions hydroxyles qui vont réagir (Stucki et Roth, 1977). Gan Huamin et collaborateurs présentent un mécanisme avec une réduction par des radicaux (par exemple $\text{SO}_2^{\cdot-}$), provenant de l'agent réducteur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Gan Huamin et al., 1992). Pour Drits et Manceau, l'augmentation de la charge négative est compensée par une adsorption d'ion sodium provenant de la solution ou une diminution de la charge négative par une perte d'ions hydroxyles (Drits et Manceau, 2000). Dans tous ces modèles, les ions ferreux présentent une coordination 5. D'autres auteurs ont développé des mécanismes en gardant une coordination 6 pour Fe^{2+} (Komadel et al., 2006; Lear et Stucki, 1985), par exemple l'équipe de Komadel étudie la réduction du Fe(III) structural au niveau des feuillets octaédriques (Komadel et al., 2006). Ils estiment que la réduction peut se faire soit par les côtés des particules dans le cas d'une nontronite « idéale » ne contenant que des atomes de fer dans les octaèdres, soit aléatoirement au niveau des structures octaédriques de base (Figure 23).

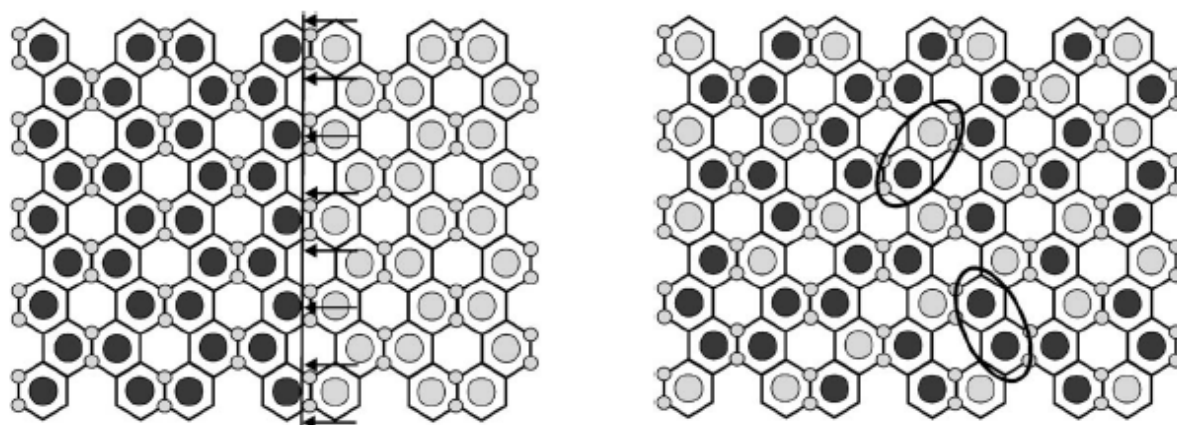


Figure 23 : Réduction des ions Fe^{3+} structuraux avec un front de réduction dans le cas d'une nontronite « idéale » (figure de gauche) ou aléatoirement au niveau des structures octaédriques (figure de droite) (Komadel et al., 2006) ● Fe(III), ○ Fe(II), ◐ OH

Ils soulignent que le taux de réduction augmente avec la température et avec la concentration en agent réducteur. Ils mettent également en évidence que l'addition de cations de petite taille à haute température tels que Li^{+} va permettre de stabiliser une partie des ions ferreux produits et ainsi empêcher la réoxydation. Cette technique est également utilisée par les pétroliers lors des forages, afin de limiter le gonflement des couches argileuses et les réactions d'oxydo-réduction.

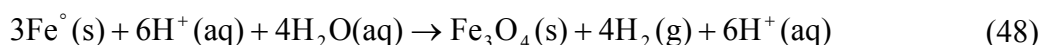
Au niveau de la texture et de la structure de l'argile réduite, celle-ci est plus uniforme et plus consolidée du fait du changement des forces attractives entre les couches argileuses. Plus la

teneur en Fe^{2+} augmente et plus les forces répulsives diminuent, entraînant une surface spécifique plus faible (Stucki et Tessier, 1991).

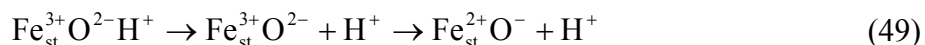
Geatches et al. utilisent des modèles de dynamique moléculaire, tels que la DFT (*Density Functional Theory*) et la méthode *ab initio*, pour comprendre le mécanisme de réduction du Fe(III) structural dans un matériau argileux (Geatches et al., 2012). Pour cela, ils décrivent la nontronite étudiée comme étant une succession de cellules périodiques et supposent que la réduction peut avoir lieu avec un électron provenant soit d'un contre ion (par exemple Na^+) soit d'un nuage électronique uniforme ajouté au modèle. Dans leurs travaux, ils s'intéressent à comprendre le mécanisme du transfert électronique utilisant la surface basale au détriment des côtés des particules dont le modèle de réduction est encore mal connu à l'heure actuelle. Ils mettent en avant que la réduction est plus importante avec le nuage électronique du fait de sa diffusion dans toute la structure, comparé aux ions Na^+ qui sont localisés. Une prochaine étape sera de développer un modèle qui utilise les côtés des particules argileuses, sachant que le front de réduction du Fe(III) structural s'effectue préférentiellement via ces sites réactionnels (Komadel et al., 2006).

Il faut noter que tous les modèles présentés ci-dessus sont hypothétiques, le vrai mécanisme de la réduction du Fe(III) structural par différents agents réducteurs n'est pas encore complètement compris à ce jour.

Des études ont également été réalisées sur les interactions entre le fer métal et différentes smectites afin de comprendre le mécanisme de réduction du Fe(III). Lantenois et collaborateurs ont mis en avant que cette interaction Fe-argile dépend du pH du milieu réactionnel et de l'argile utilisée (Lantenois et al., 2005). L'équipe de Bildstein a montré que la réactivité était plus importante avec la smectite dioctaédrique et avec la kaolinite qu'avec l'illite par exemple (Bildstein et al., 2006). A pH acide, la réaction se fait à la surface de l'argile entre Fe(0) et les protons présents en solution selon l'équation suivante :



A pH basique, l'argile va servir de source de protons et la réduction des ions ferriques se fait selon le mécanisme réactionnel suivant :



La première étape consiste en un départ de proton lié à l'ion ferrique octaédrique avec un transfert électronique de l'oxygène vers Fe(III). Concernant la réduction par l'hydrogène, on peut supposer que le mécanisme est comparable. On peut noter toutefois que la différence entre les potentiels standards des couples Fe(III)/Fe(II) (0,77 V) et H^+/H_2 (0 V) est plus faible qu'entre les couples Fe(III)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(0) (-0,44 V). Cela suggère que la réactivité avec l'hydrogène sera moindre qu'avec le fer métallique. Cependant, le couple H^+/H_2 est mobile et peut donc assurer le transfert de l'électron au sein de la structure argileuse.

La réduction par l'hydrogène dans nos gammes de températures (25-150°C) n'a pas été beaucoup étudiée. On peut citer les travaux de Mansour et al., dans lesquels la sorption des sulfates sur la magnétite en présence d'hydrogène a été étudiée à 125°C et 275°C (Mansour et

al., 2009). La magnétite peut être considérée comme un catalyseur du fait de l'interchangeabilité entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . Thermodynamiquement une production de sulfures (H_2S , HS^- , S^{2-} et FeS) devrait être observée. Expérimentalement ils observent une formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) et de troilite (FeS) avec une grande quantité de sulfates qui restent en solution. La présence d'une faible quantité de troilite montre la capacité de l'hydrogène à réduire les ions ferriques à basse température (125°C) en présence d'un catalyseur. Truche et collaborateurs ont observé, lors d'une réaction entre l'hydrogène et les sulfates à 250°C et sous 4 bar d'hydrogène, un changement de couleur de la montmorillonite utilisée comme catalyseur (Truche et al., 2009b). Celle-ci est passée du marron clair au blanc laiteux, indiquant une possible réduction du fer structural.

Le changement de couleur a été quantifié par Komadel et Stucki (Komadel et al., 1990) en utilisant la spectroscopie UV-Visible beaucoup utilisée avec le suivi de la bande d'absorption à 730 nm qui correspond à la liaison Fe(II)-O-Fe(III) . Plus le taux de réduction est important et plus l'absorbance à 730 nm est faible (Figure 24).

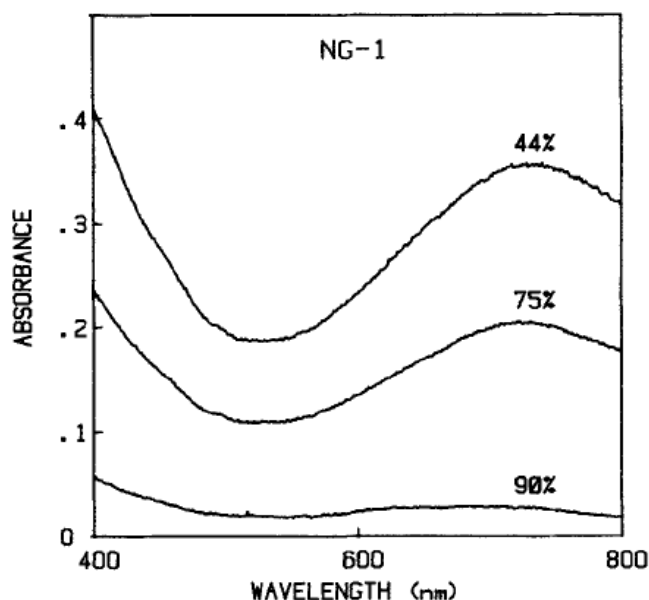


Figure 24 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une nontronite NG-1 à différents stades de réduction. Les valeurs indiquent le pourcentage de Fe(III) réduit en Fe(II) (Komadel et al., 1990).

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe permet d'obtenir la structure locale présente autour du ^{57}Fe au sein de l'échantillon analysé (Komadel et al., 1990; Van der Zee et al., 2005). Cette méthode ne permet cependant pas d'identifier la structure exacte des espèces ferriques ou ferreuses mais uniquement de déterminer le nombre d'espèces possédant des ions ferriques et ferreux ainsi que leur proportion. Dans la Figure 25 sont présentés deux spectres Mössbauer d'une nontronite NG-1 avant et après réduction. On observe bien le doublet correspondant aux espèces ferreuses sur le spectre de l'argile réduite.

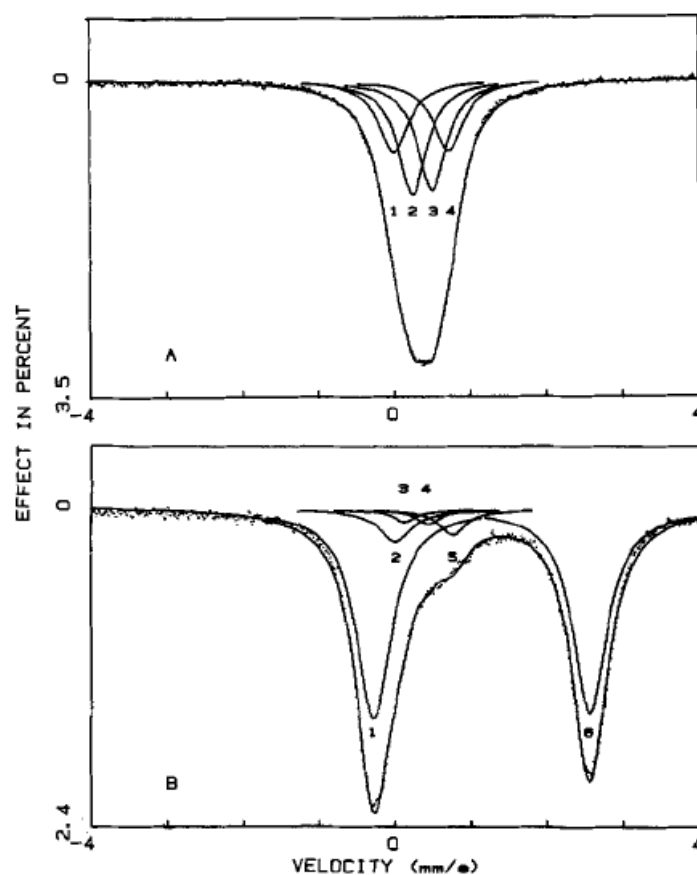
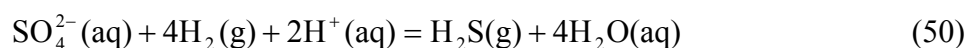


Figure 25 : Spectre Mössbauer d'une nontronite initiale (A) et réduite (B) à 90K. Les pics 1 et 6 (B) correspondent aux espèces de Fe(II) (Komadel et al., 1990)

Pour conclure quant à la réduction des ions ferriques par l'hydrogène gazeux dans le Callovo-Oxfordien, celle-ci est possible thermodynamiquement, mais peut présenter une cinétique de réaction lente au vu des températures employées dans les précédentes expérimentations.

3.2.4. Eau porale

Les sulfates sont un des constituants majeurs de l'eau porale avec une concentration proche de 15 mM qui peut être contrôlée par la célestine ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) (la concentration en Sr^{2+} étant d'environ de 0,2 mM, le produit de solubilité de la célestine est égal à 3). Thermodynamiquement les ions sulfates peuvent être réduits par l'hydrogène pour donner des ions sulfures (Figure 21). L'étude de cette réaction est importante dans la compréhension du déséquilibre d'oxydo-réduction induit par la présence d'hydrogène gazeux au sein du site de stockage géologique, d'autant plus que cette réaction d'oxydo-réduction entraîne une production de sulfure d'hydrogène :



La réduction des sulfates a beaucoup été étudiée dans le cadre des réservoirs pétroliers utilisant comme agent réducteur des composés organiques (Cross et al., 2004; Zhang et al., 2008). Il y a deux types de réactions possibles, la TSR (thermo-réduction des sulfates) et la BSR (réduction bactérienne des sulfates). Cette dernière se produit à des faibles températures (0-80°C) et semble être mieux comprise que la TSR qui se produit à plus haute température (100-140°C). Concernant les temps de demi-vie des sulfates, à 90°C ils sont de 210 000 ans et à 25°C de $2,7 \times 10^9$ ans et l'énergie d'activation de cette réduction est assez élevée (131 kJ.mol⁻¹). Truche et al. ont étudié cette réduction en condition abiotique à 300°C, sous une pression d'hydrogène variant de 4 à 16 bar et à des pH compris entre 2 et 5 (Truche et al., 2009b). Ils ont mis en évidence que la quantité de sulfures produits ne varie pas pour des pH entre 2 et 5 et des pressions partielles en hydrogène de 4 à 16 bar. Par contre, pour des pH inférieurs à 2, la production de sulfures augmente fortement. Le mécanisme de réaction semble se faire en trois étapes mais reste encore assez flou. Des expériences ont été également réalisées en milieu hétérogène pour analyser l'influence d'un catalyseur (Truche et al., 2009b). La première conclusion est qu'une argile non ferrière ne catalyse pas la réduction des sulfates et la deuxième conclusion correspond aux résultats de la thèse de Carine Mansour (Mansour, 2007), sur l'utilisation de magnétite, qui semble être un bon catalyseur de la réduction des ions sulfates à des concentrations faibles. Pour des concentrations en sulfates représentatives de l'eau du site, aucune réduction n'a été observée à 120°C pendant plus de 200 heures en présence de magnétite.

Les temps demi-vie pour les sulfates sont donc de l'ordre de 200 000 ans à 90°C et de $2,7 \times 10^9$ ans à 25°C. En comparaison, la durée de la contrainte thermique induite par la présence des colis exothermiques de déchets radioactifs est de quelques milliers d'années. La conception du stockage limite la température à 90°C en tous points dans la roche et elle permet également d'assurer le retour à une température inférieure à 70°C en mille ans environ. L'hydrogène serait présent dans la formation sur une période de 100 000 à 200 000 ans. Il est donc très probable que la réaction de réduction des sulfates soit faible dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs. Cependant si la présence de bactéries sulfato-réductrices est vérifiée dans le futur stockage alors ceci pourrait entraîner une réduction des sulfates par H₂(g).

3.2.5. Conteneurs en acier et en titane

Le montage expérimental du laboratoire de géochimie d'ISTerre comporte des réacteurs haute température - haute pression à base de titane grade 4 et d'acier inoxydable 316. Les températures réactionnelles sont comprises entre 25 et 120°C et les pressions d'hydrogène gazeux peuvent atteindre 5 bar. Les cellules utilisées au LCSN du CEA sont également en titane (grade 2 et grade 5) et sont utilisées dans des conditions plus dures (jusqu'à 70 bar en hydrogène). Au vu de ces conditions expérimentales, il est nécessaire de connaître la possible réactivité de ces métaux avec l'hydrogène. En effet, il peut y avoir une formation de produits secondaires qui pourraient modifier les résultats attendus des différents essais.

L'acier inoxydable a une bonne résistance globale, que ce soit contre la corrosion ou contre d'autres attaques chimiques. Il peut être corrodé par piqûres et cette corrosion est difficile à prévoir. Ryan et collaborateurs montrent que les piqûres se font au niveau d'inclusions de sulfures et majoritairement de sulfures de manganèse (MnS) (Ryan et al., 2002). Cette attaque se produit dans des milieux acides riches en chlorures (Cl⁻) ou sulfures (S²⁻). L'acier inoxydable 316 contient Fe, Ni, Cr, Mo, Mn et Si à différentes concentrations. Il est compatible avec l'utilisation de systèmes organiques. A température ambiante, il résiste

bien à différents acides tels que l'acide nitrique, sulfurique, phosphorique... comparés aux espèces halogénées qui attaquent ce métal même à basse température et faibles concentrations. La corrosion intervient pour des températures supérieures à 100°C et principalement en présence de solution de chlorures et d'halogénures. A des températures et pressions modérées, l'acier inoxydable 316 peut être utilisé avec plusieurs gaz commerciaux tels que l'hydrogène, méthane, argon... L'impact de l'hydrogène sur des aciers inoxydables est étudié depuis quelques années pour le stockage de l'hydrogène comme nouvelle énergie dans des conteneurs haute pression pour des applications automobiles (Borchers et al., 2008). L'hydrogène peut causer des fissures dues aux contraintes au sein du matériau et peut diminuer l'énergie de surface. Il faut noter que l'adsorption d'hydrogène se fait plus facilement à basse température, et que la présence d'autres gaz ayant une meilleure affinité pour le fer, tels que H₂O, CO ou O₂, peut la diminuer. Globalement l'acier inoxydable 316 présente une bonne résistance à l'hydrogène gazeux dans nos conditions de réaction.

Le titane est un métal de transition possédant des caractéristiques mécaniques élevées à haute température (600°C) comme à des températures cryogéniques et une bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer (Madina et Azkarate, 2009). Le titane est très avide d'oxygène du fait de son caractère réducteur ($E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63 \text{ V}$) et on peut observer la formation d'une couche d'oxyde de titane TiO₂ à la surface du métal des réacteurs. Cet oxyde est très stable, très peu soluble aux pH non extrêmes et va permettre la passivation du matériau. Le titane grade 4 contient plus d'impuretés que les autres titanes ce qui augmente sa résistance et permet de travailler à plus haute pression (Islamgaliev et al., 2008). Le titane présente une certaine affinité pour l'hydrogène, il peut en absorber dès les basses températures et jusqu'à 60 % atomique à 600°C (Senkov et Froes, 1999). Il s'agit d'une réaction réversible, l'hydrogène peut être facilement absorbé comme désorbé sans faire fondre le métal, étant donné que l'enthalpie de solution dans le titane est positive. Par contre, à 80°C, ce phénomène est tellement lent qu'il n'a aucune incidence sur la stabilité du matériau. En présence d'eau de mer, le titane présente une bonne résistance vis-à-vis de la corrosion, pour des températures variant de 90 à 170°C et des pressions jusqu'à 10 bar (Madina et Azkarate, 2009). Concernant les oxydes de titane présents à la surface du métal, ceux-ci sont stables pour des pH variant de 3 à 12 et vont servir de barrière contre la pénétration de l'hydrogène.

Ainsi, dans nos gammes de températures et de pressions en hydrogène gazeux, les réacteurs à base d'acier inoxydable 316 semblent présenter une bonne résistance vis-à-vis de ce gaz. Concernant les réacteurs à base de titane grade 4, l'hydrogène peut se sorber sur ce matériau mais aucun produit secondaire n'est attendu. On devrait donc avoir uniquement une diminution de la teneur en H₂. Cependant la formation d'une couche d'oxyde en surface du matériau va limiter cette interaction.

3.3. Conclusions sur la réactivité de l'hydrogène

L'hydrogène, avec son caractère réducteur, peut réagir avec différentes espèces présentes au sein du stockage géologique des déchets radioactifs. Il existe de nombreux oxydants dans la formation qui peuvent interagir avec ce gaz et parmi eux on trouve la pyrite, les sulfates, les matières organiques et les ions ferriques. Bien que les sulfates et les carbonates soient présents en concentration importante dans l'eau porale, la cinétique de réaction avec l'hydrogène est tellement lente que l'on peut la négliger. Concernant la pyrite, Laurent Truche a mis en évidence une formation de troilite à 180°C mais pas à 90°C (Truche, 2009). La matière organique étant présente à moins de 1 wt% au sein de la couche géologique

et au vu des conditions de réaction ($T < 300^{\circ}\text{C}$), l'hydrogène va avoir un impact mineur sur ces composés. L'étude de la réactivité des ions ferriques présents dans la formation peut avoir un impact plus significatif sur la consommation d'hydrogène, du fait de la proportion non négligeable des ions Fe(III) dans l'argilite du Callovo-Oxfordien et de leur caractère oxydant.

De récentes études sur les matériaux de stockage de l'hydrogène (Gil et al., 2009) ont démontré que les argiles pouvaient sorber une certaine quantité d'hydrogène qui dépendait de la nature de l'espèce intercalée entre les feuillets. La sorption possible par différents types d'argiles (montmorillonite, kaolinite, talc, argilite...) pourra être intéressante à étudier afin d'estimer la capacité des argiles à être utilisées comme matériau de stockage ou roche de confinement (cf Chapitre 5).

Deuxième partie:

Réactivité de l'hydrogène gazeux dans le
contexte du stockage

Chapitre 4 : Propriétés des matériaux argileux étudiés

Ce chapitre fait l'objet d'un article soumis au journal *Applied Clay Science* (Elsevier Publications) en décembre 2011 qui est résumé dans le paragraphe qui suit.

4.1. Résumé

L'argilite du Callovo-Oxfordien étant principalement composée d'une fraction argileuse interstratifiée smectite/illite (50%), des montmorillonites synthétiques (de la famille des smectites) ont donc été étudiées comme matériaux de référence. Trois montmorillonites avec différentes teneurs en Fe(III) structural ont été caractérisées (SM0 : 0 wt% Fe(III), SM1 : 3,2 wt% et SM2 : 6,4 wt%) et, ce, afin d'estimer l'effet de la présence des ions ferriques sur la porosité et les propriétés du matériau argileux. La fraction argileuse du COx (notée COx_{pure}) a également été étudiée afin d'évaluer l'impact des minéraux non argileux sur les caractéristiques du matériau et sur la sorption de l'hydrogène gazeux. Ces quatre échantillons ainsi que l'argilite du COx ont été caractérisés via des analyses EDS, DRX, ATG-DSC. La surface spécifique ainsi que la distribution des pores ont été déterminées avec la méthode BET à l'azote et l'isotherme de sorption de H₂(g) à haute pression a été évaluée avec la technique du Sievert.

L'analyse élémentaire par EDS n'a mis en évidence aucune trace de Ca au sein du COx_{pure}, ce qui confirme l'absence de carbonate de calcium. La purification du COx semble donc être correcte. De plus, les teneurs en Fe observées correspondent aux teneurs théoriques de la synthèse. Cette technique a également mis en évidence que le fer n'est pas uniquement présent dans la structure mais qu'il peut y avoir formation d'oxydes ferriques tels que l'hématite dans l'espace interfoliaire. Cette observation est soulignée par la couleur des échantillons qui passe de blanc à orange pour la montmorillonite avec le plus de Fe. La présence de ces espèces n'a cependant pas été confirmée par la diffraction des rayons X, du fait des teneurs trop faibles. La DRX a toutefois permis de mettre en évidence que la distance interfoliaire diminue avec la teneur en Fe(III). Ceci peut s'expliquer par le remplacement dans l'interfoliaire de cations Na⁺ par des ions ferriques Fe³⁺ qui présentent un rayon ionique plus faible. Ce résultat peut appuyer notre remarque quant à la présence d'oxydes ferriques dans l'interfoliaire. L'analyse thermogravimétrique met en avant une perte de masse totale des montmorillonites et du COx_{pure} qui s'effectue en trois étapes avec tout d'abord la perte d'eau adsorbée vers 125°C puis de l'eau liée et enfin la déshydroxylation après 450°C. Plus la teneur en Fe est importante au sein de l'échantillon et moins celui-ci perd de l'eau du fait du remplacement des Na⁺ par des Fe³⁺ qui présentent une énergie d'hydratation moindre. La perte de masse du COx est plus complexe et on observe une décroissance plus importante du fait de l'élimination des carbonates (vers 740°C) avec un dégagement de CO₂(g).

La mesure de la surface spécifique des échantillons par la méthode BET via l'adsorption de N₂(g) à basse pression (0 à 1 bar) donne une surface comparable pour les échantillons argileux (SM et COx_{pure}) (proche de 100 m².g⁻¹). Par contre, la roche naturelle présente une surface spécifique plus faible (environ 50 m².g⁻¹) due à la présence de minéraux avec une surface spécifique moindre (quartz, carbonates, illite). Il est important de noter que la surface spécifique obtenue avec N₂(g) n'est pas représentative de celle réellement explorée par H₂(g). En effet, l'azote étant une molécule plus grosse va uniquement sonder la surface externe du matériau argileux alors que l'hydrogène va pouvoir sonder la surface cristallographique. Enfin tous ces échantillons sont micro et mésoporeux, la part de microporosité va aider à la sorption de l'hydrogène gazeux. Concernant la sorption de H₂(g) à haute pression, les montmorillonites synthétiques sorbent jusqu'à 0,2 wt% à 90°C et sous 60 bar, le COx jusqu'à 0,1 wt% et sa fraction argileuse jusqu'à 0,3 wt% dans les mêmes

conditions. On peut remarquer que la teneur sorbée dépend fortement de la quantité d'argile présente dans l'échantillon et les autres minéraux non argileux vont tendre à inhiber cette sorption. Néanmoins la technique du Sievert est à utiliser avec précaution du fait des possibles fuites d'hydrogène qui peuvent intervenir.

Remarque sur les échantillons : Concernant les échantillons de montmorillonites synthétiques utilisées au cours de ce travail, SM1 et SM3 proviennent de la même synthèse mais de lots différents ainsi que pour SM2 et SM4.

4.2. High Pressure Hydrogen Sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock (Article 1)

High pressure hydrogen sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock

Mathilde Didier^{1,2,3*}, Fabrizio Bardelli¹, Jenny G. Vitillo⁴, Jocelyne Brendle⁵, Anne Catherine Faust⁵, Laurent Charlet¹, Eric Giffaut²

¹ ISTERre, Observatory for Earth and Planetary Sciences, University of Grenoble, France

² ANDRA, National Radioactive Waste Management Agency, Science Department, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

³ CEA/LITEN/DTNM/LCSN, Laboratory of Chemistry and Nanomaterials Safety, 38054 Grenoble Cedex, France

⁴ Dipartimento di Chimica IFM and NIS Centre of Excellence, Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino, Italia

⁵ Equipe MPC, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet, Université de Haute Alsace, ENSCMU, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex., France

* Corresponding author: mathilde.didier@obs.ujf-grenoble.fr

Tel: +33 476 635 192

Fax: +33 476 635 252

Abstract

In underground geological disposal nuclear waste sites, hydrogen gas is expected to develop from anaerobic corrosion of waste stainless steel containers and radiolysis processes. Its presence could affect the stability of the filling material, and the elevated gas pressure developed could contribute to the migration of radionuclides in the biosphere. It is therefore essential to understand the interaction between hydrogen gas and the host clayrock present in the disposal sites. The French Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) is involved in the study of the Callovo-Oxfordian (COx) clayrock, considered as a potential candidate for limiting the diffusion of radionuclides. COx samples, mainly constituted of illite, interstratified smectite/illite, quartz, and carbonates were collected at a depth of 490 meters from a horizontal borehole drilled under the ANDRA Meuse/Haute Marne underground research laboratory. Three synthetic smectites (Na-montmorillonites), with different structural Fe content were chosen as model compounds and analyzed along with the samples. Samples were extensively characterized by means of energy dispersive spectrometry, X-ray diffraction, and thermo-gravimetric analysis – differential scanning calorimetry. Surface area and textural properties were determined volumetrically by nitrogen gas adsorption measurements at -196°C and up to room pressure. Hydrogen sorption capacity was evaluated on dried samples by means of volumetric measurements at a temperature of 90°C and hydrogen pressures up to 60 bar. All samples resulted in a maximum hydrogen sorption of about 0.3% in weight.

Key words

Clayrocks, Synthetic Na-montmorillonites, Hydrogen sorption, XRD, TGA-DSC, BET

1. Introduction

Recently, several materials, such as carbon nanotubes or nanofibers (Marella et Tomaselli, 2006; Zacharia et al., 2007), zeolites (Ramirez-Cuesta et Mitchell, 2007; Vitillo et al., 2005), polymers, and Metal-Organic Frameworks (MOFs) (Dinca et al., 2006; Latroche et al., 2006; Vitillo et al., 2008; Wong-Foy et al., 2006) were investigated as possible hydrogen gas adsorbents for hydrogen storage and other applications. Microporous materials in general can be good candidates for H₂ storage exploiting relatively simple and cheap systems. In particular, clays are being studied because of their low cost, high stability and flexibility, high specific surface area, textural and structural properties. In addition, clays can be optimized for hydrogen storage, for example by intercalation with different hydrated cations or metal polycations, such as Al₁₃ Keggin like cations (Gil et al., 2009), in order to modify and tailor their interlayer spacing.

In addition, argillaceous media are being considered as potential host rocks for the disposal of radioactive waste. In fact, specific properties of clays, such as their microporosity, swelling capacity, small ion through diffusion, and good thermal conductivity, could be exploited for the safe disposal of radioactive waste, in particular for the self-sealing of gaps, the prevention radionuclides migration to the biosphere, and the dispersion of the heat produced by radioactive decay.

Hydrogen gas is expected to develop from the anaerobic corrosion of the waste stainless steel containers and the radiolysis processes taking place during more than 20,000 years after the closure of the disposal (ANDRA, 2005). Its presence could affect the stability of the filling material, and the elevated gas pressure developed could contribute to the migration of radionuclides in the biosphere. It is therefore essential to understand the interaction between

hydrogen gas and the host clayrock present in the geological disposal sites, in terms, for example, of possible hydrogen sorption at high pressure.

The French Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) is involved in the study of the Callovo-Oxfordian (COx) clayrock, considered as a potential candidate for limiting the diffusion of radionuclides in geological disposal nuclear waste sites (Landais, 2006). This material is mainly constituted of illite, interstratified smectite/illite, quartz and carbonates.

In order to assess the hydrogen sorption ability of COx, three synthetic smectites, Na-montmorillonites with different Fe(III) content, were used as model compounds, and their properties were compared to those of the raw COx and of its clay fraction, after a purification process. The aim of the addition of ferric ions is to understand if and how it affects the clay porosity and hydrogen sorption ability and to compare the results with the COx samples which contain about 3 wt% of total Fe and 1 wt% of Fe(III).

Prior to hydrogen sorption measurements, samples were extensively characterized by means of Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrometry (SEM–EDS), X-ray Diffraction (XRD), and Thermal Gravimetric Analysis coupled with Differential Scanning Calorimetry (TGA – DSC). Specific surface area and textural properties were determined by nitrogen gas adsorption measurements at -196°C and up to room pressure. Hydrogen sorption capacity was evaluated on dried samples by means of volumetric measurements at a temperature of 90°C and hydrogen pressures up to 60 bar.

2. Materials and methods

2.1 Clay samples

The synthesis of Na-montmorillonite and Fe bearing Na-montmorillonite (theoretical formula $\text{Na}_{0.33}[(\text{Al}_{1.67-x}\text{Fe}_x\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]_n\text{H}_2\text{O}$, with $x = 0, 0.17$ and 0.67) was done under mild conditions (220°C and autogenous pressure), in acidic and fluoride medium and was adapted from (Reinholdt et al., 2001). Hydrogels (molar ratios: $\text{SiO}_2 : 0.04125\text{Na}_2\text{O} : (1.67-x)/8\text{Al}_2\text{O}_3 : x/8\text{Fe}_2\text{O}_3 : 0.0825\text{MgO} : 0.05\text{HF} : 96\text{H}_2\text{O}$) were prepared starting from the following reactants: deionized water, hydrofluoric acid (HF - BDH - 40%), sodium acetate (NaCOOCH_3 - Fluka - 99%), magnesium acetate ($\text{Mg}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - Fluka - 99%), boehmite (Al_2O_3 - Pural SB1 - Condea - 75 to 78%), silica (SiO_2 - Aerosil 130 - Degussa - 99.5%), and Fe(III)-chloride (FeCl_3 - Fluka - 99%). After 2 hours of aging at room temperature, hydrogels were hydrothermally treated in a PTFE-lined stainless steel autoclave, at 220°C and under autogeneous water pressure, for 72 hours. After crystallization, autoclaves were cooled down to room temperature and the pH of the supernatant has been measured, retrieving values between 4 and 5, whatever the value of x . Products were then separated by filtration, washed thoroughly with distilled water, and dried at 60°C for 12 hours. The nominal formulae of the synthetic samples are showed in Table 1.

TABLE 1. Nominal (as determined from the synthesis protocol) structural formulae of the synthetic Na-MMTs.

Na-MMT code	Nominal structural formula
SM0	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
SM1	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.50}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
SM2	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.04}\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$

The natural clayrock sample (CO_x EST40959, or CO_{x_{raw}} in the following) was collected from borehole FTP1101 at the ANDRA Meuse/Haute Marne underground research laboratory (URL). To obtain uncontaminated samples during coring, an oil-based mud was selected as drilling fluid (water-based mud is unsuitable due to swelling of the clays and the presence of water). In addition, the oil film, coating the cores, protected them against drying and oxidation until their packaging under nitrogen atmosphere. The large core diameter (152.4 mm) allowed to cut away the oil-contaminated surface and to select the uncontaminated central cores for analysis.

The total thickness of the clayrock layer at the URL site is 130 m, while the sampling depth of the studied sample (-490m) corresponds to the maximum clay zone (MCZ) and maximum flooding surface (MFS) of the Callovo-Oxfordian cycle. In the MCZ the clay mineral concentration reaches 45-50% and is dominated by illite (17% illite, 2.6% kaolinite, and 2.0% chlorite) and mixed-layer illite/smectite R0 (27%); the rest, in decreasing order, is constituted by carbonates (20%), quartz (22%), and accessory minerals (<5%). The reported values refer to average values at the MCZ (Gaucher et al., 2004). An extensive characterization of the clayrock samples as a function of the sampling depth can be found in Gaucher et al. (Gaucher et al., 2004).

The clay fraction (< 2 µm) of CO_x (CO_{x_{pure}}) was obtained via chemical reaction by the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, France) from the sample EST05642 (drilling K119). Dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) chemical attack was used to eliminate Fe and Mn hydroxides, while hydrogen peroxide was used to eliminate the organic fraction amounting to < 1.0% (Gaucher et al., 2004). The obtained sample was then washed and saturated with sodium. The details of the purification protocol can be found in Tournassat et al. (Tournassat et al., 2009). As confirmed by EDS and XRD analysis, carbonates and accessory minerals (e.g. pyrite) were completely removed by the purification procedure, while the quartz fraction remained unchanged.

2.2 Chemical and morphological characterization

The morphology and elemental composition of the samples were investigated by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), using a *Leica Cambridge Stereoscan 420* equipped with an energy dispersive X-rays detector. Samples, in the form of powders, were deposited on carbon tabs and mounted on dedicated aluminum stabs. To enhance the quality of the SEM micrographs, a ~2 nm film of gold was sputtered on all the samples. SEM micrographs were acquired using a voltage of 15 – 30 kV and a tungsten filament with a current of about 1.7 mA.

X-Ray Diffraction (XRD) measurements were performed using a laboratory diffractometer (*PANalytical*) equipped with a Cu anode and a Ni filter in standard Bragg–Brentano geometry. XRD patterns were recorded in the range 4° – 70°, using a step size of 0.01°. Since there is a competition between hydrogen and water surface adsorption, diffraction measurements were performed on both on the hydrated (wet), and dehydrated (dry) clays. Dried samples were obtained introducing the powders in dedicated quartz cells and outgassing in vacuum at 120°C for 24h. The cells were then transferred to a glove box (< 0.1 ppm N₂ and H₂O), where 0.6 mm diameter boron capillaries were filled and closed with vacuum grease prior to being sealed with a flame outside the glovebox. In this case, a Debye-Scherrer geometry was adopted for recording the patterns.

2.3 Nitrogen adsorption isotherms and thermogravimetric analyses

Nitrogen adsorption isotherms were measured on a commercial volumetric apparatus (sorption analyzer - *Micromeritics ASAP2020*) at -196°C , using nitrogen gas up to 1 bar. Prior to measurements, clay powders were dried in vacuum at 120°C for 24h in order to eliminate residual water. The specific surface area was obtained by analyzing the sorption data using the BET and Langmuir approximations (Gregg et Sing, 1982). Pore size distributions were obtained by applying the Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) method (NLDFT for pillared clay model) on a DataMaster V5.00 Software (*Micromeritics*).

Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermo-Gravimetric Analyses (TGA) were obtained with a *Setaram* instrument and processed with the *Calisto Processing* software. The sample holder was made of alumina. The used ramp was $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ from room temperature to 1000°C , and the experiments were performed under argon flux ($20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$). Before analysis, the samples were saturated at a relative humidity of 90% using an ammonium chloride solution at room temperature for one month. After the saturation, about 10 mg of sample was used for each experiment. Prior to measurements the system was purged with argon ($20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) during 15 minutes at 30°C .

2.4 Hydrogen sorption isotherms

High pressure hydrogen sorption (up to 60 bar) was estimated by means of volumetric measurements (Sievert technique, (Checchetto et al., 2004; Marella et Tomaselli, 2006)) on a PCI instrument (PCI unit, *Advanced Materials Corporation*, Pittsburgh PA). This instrument is capable of collecting isotherms over a wide range of pressures (0.01 - 200 bar) and temperatures (-196 to 500°C). Ultra pure 6.0 grade H_2 (99.9999%V; Rivoira) was used. Prior to the measurements, samples (about 700 mg) were degassed under vacuum at 120°C for 24h.

3. Results and discussion

3.1 Energy Dispersive Spectrometry

The elemental composition of the synthetic and natural clays obtained from EDS measurement is reported in Table 2. In the Fe-bearing synthetic samples the presence of iron is confirmed in concentrations close to the nominal ones (3.2 and 6.4 wt%). In all the synthetic samples, the actual content of Na is lower than the nominal one. This applies in particular to the Fe-bearing samples, where the Na concentration decreases as the Fe(III) increases. This can be explained by a partial replacement of Na^+ by Fe^{3+} in the interlayer space, as also observed in (Borgnino et al., 2009). The color of the Na-MMTs (MMT, montmorillonite) samples ranges from white, for the Fe-free MMT, to an increasingly saturated orange as the iron level augments, suggesting the formation of iron oxides in the interlayer. Mössbauer spectroscopy confirmed the presence of hematite in samples SM1 and SM2 (spectra not shown here); however, since their presence was not detected by XRD, their amount should be well below 5% with respect to the other phases. Fluorine, used in the synthesis of Na-montmorillonites, resulted always below the EDS detection limit, but its presence is confirmed by ^{19}F MAS NMR spectroscopy (not shown).

TABLE 2. Relative elemental composition (wt%) of synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (CO_x_{raw} and CO_x_{pure}) clay samples obtained from EDS analysis. All values refer to the K α fluorescence line and are normalized to 100%.

	SM0	SM1	SM2	CO _x _{pure}	CO _x _{raw}
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
O	57 \pm 2	56 \pm 1	60 \pm 4	61 \pm 4	56 \pm 5
Na	1.1 \pm 0.8	0.5 \pm 0.3	-	-	-
Mg	2.4 \pm 0.8	1.3 \pm 0.4	1.5 \pm 0.9	2.4 \pm 1.3	1.8 \pm 1.3
Al	11 \pm 1	18 \pm 1	8.0 \pm 1.5	11 \pm 2	10 \pm 2
Si	28 \pm 2	21 \pm 1	25 \pm 3	21 \pm 3	21 \pm 3
K	-	-	-	2.8 \pm 0.9	3.3 \pm 1.5
Ca	-	-	-	-	4.8 \pm 1.8
Fe	-	3.2 \pm 1.1	6.4 \pm 1.3	2.3 \pm 1.2	3.4 \pm 2.6

In samples SM1 and SM2, the amount of Si is lower than the nominal one, while the Al content is higher, suggesting an Al \leftrightarrow Si substitution in tetrahedral layer.

Potassium (K) was detected in the as such and purified CO_x samples (CO_x_{raw} and CO_x_{pure}), while Na was absent or below the detection limit, indicating that K is the main interlayer cation. In the purified CO_x sample Ca is absent, confirming that the purification process is effective in removing the carbonates phases. The amount of Al, Si, and Fe in both CO_x samples was found to be similar, within the uncertainties.

3.2 X-Ray Diffraction

The first reflection (001), occurring in all diffractograms (Figure 1) between 6 and 9 degrees (2 θ), is related to the basal spacing d_{001} , which corresponds to the sum of the interlayer spacing and the thickness of the octahedral and two tetrahedral sheets (about 9.6 Å for a 2:1 phyllosilicate). In the analyzed synthetic Na-MMTs the observed interlayer spacing is close to the value usually attributed to these compounds: 15 Å (for natural MMT under a relative humidity of $P/P_0(\text{RT}) = 80\%$) (Reinholdt et al., 2001). The shift from the value reported in the literature could be due to different relative humidity, which was not controlled in this study. The interlayer spacing of synthetic Na-MMTs decreases by about 3 Å from the wet to the dry form. The amount of the decrease roughly corresponds to the size of a water molecule (~ 2.8 Å), suggesting that one layer of water is removed during the out-gassing procedure ($> 12\text{h}$ at 120°C , under vacuum). The interlayer spacing, both in the dry and the wet form, have a decreasing trend as a function of the iron level, reducing by about 1 Å from the Fe-free (SM0) to the higher iron content (SM1, 6.4 wt% Fe(III)) samples (Table 3). This effect was observed by Borgnino et al. (2009), who ascribed the reduction of the interlayer spacing to the presence of sorbed/substituted iron in the interlayer space, as also supported by EDS data. The decrease is expected in view of the smaller ionic radius of Fe^{3+} with respect to that of Na^+ (0.65 Å and 1.02 Å, respectively).

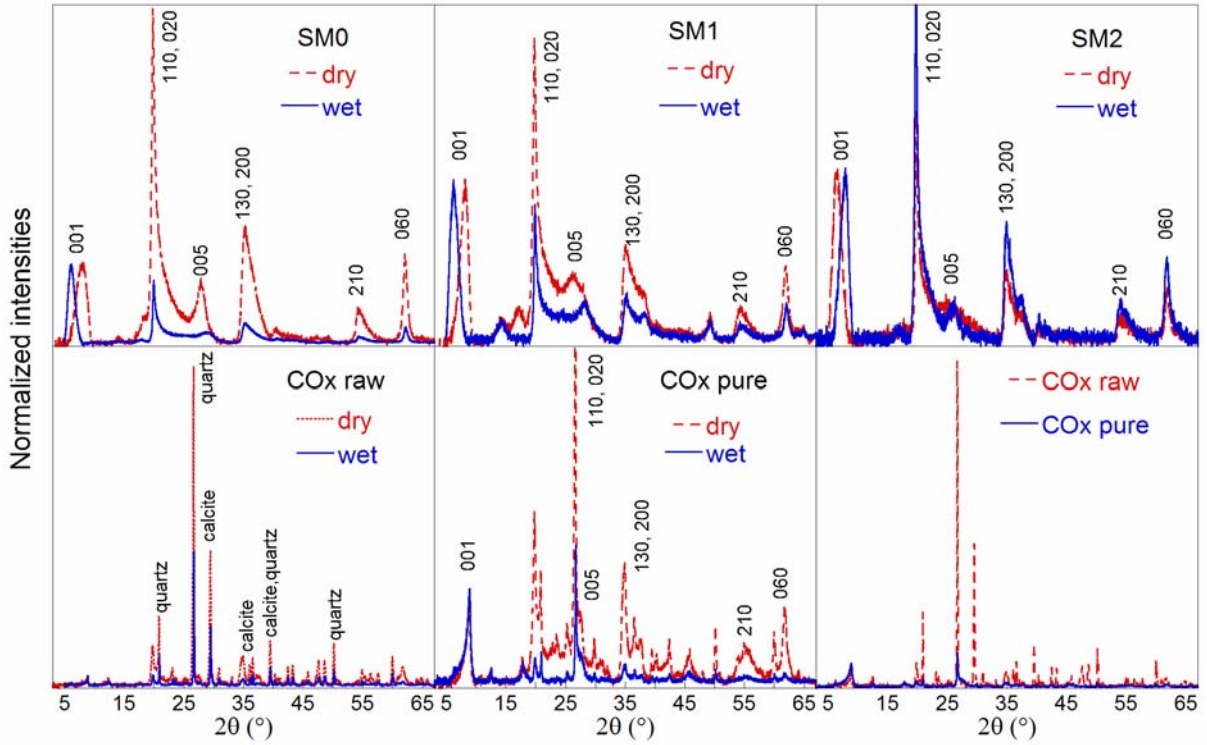


FIGURE 1. Diffraction patterns of synthetic Na-MMTs with different iron content (SM0, SM1, and SM2) and natural COx samples (COx_{pure} and COx_{raw}). The position of the first peak shifts toward higher angles in dried synthetic clays, indicating a reduction of the interlayer spacing, while it remains constant for COx samples. In order to highlight the shift of the basal spacing, diffractograms are background subtracted and normalized to the height of the first peak. Difference in intensities between dry and wet samples is due to the different acquisition modes used (capillary and flat plate, for dry and wet samples respectively).

TABLE 3. Interlayer spacing of synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (COx_{raw} and COx_{pure}) calculated from the position of the first reflection (001) in the diffraction patterns. The maximum of the intensity was calculated by fitting the peaks with a pseudo-Voigt function. The error on the determination is estimated to be about 0.5 Å.

	SM0	SM1	SM2	COx _{pure}	COx _{raw}
wet (Å)	14.4	14.1	13.6	9.9	9.9
dry (Å)	11.1	10.8	10.3	9.9	9.9

The value of the d_{060} reflection (330), which occurs at 63° corresponding to 1.49 Å, confirms the di-octahedral nature of the synthetic montmorillonites. Diffractograms of Na-MMTs samples exhibit hkl bands at $19^\circ - 23^\circ$ (020, 110), $26^\circ - 30^\circ$ (005), $34^\circ - 41^\circ$ (130, 200), $53^\circ - 56^\circ$ (210) and 62° (060, 330), typical of phyllosilicates.

Diffraction data confirm that the as such COx is mainly composed of illite and micas, calcite (main reflections at 29.5° , 36.0° , 39.5°), and quartz (main reflections at 20.8° , 26.6° , 39.5° , 50.2°). The (001) reflection at $2\theta = 8.9^\circ$, corresponding to an interlayer spacing of about 9.9 Å, is typical of illite and muscovite, while the presence of two reflections (060, 330) indicates mixed tri-octahedral and di-octahedral smectites. The broad width of the characteristic peaks suggests that illite may be mixed layer in illite/smectite rich in illite (Gaucher et al. 2004). The comparison between the as such and purified COx samples (highlighted in panel (f) of

Figure 1), confirms that the calcite phase was removed by the purification procedure, while a small amount of quartz is still present. No change was observed in the interlayer spacing in the dry and wet forms of the COx samples, confirming the large illitization level.

3.3 Thermo-gravimetric analysis

TGA and DSC curves of the synthetic and natural samples are presented in Figure 2. TGA of SM0 shows a loss of adsorbed water between 20 and 160°C (Mielenz, 1953). The differential thermal curve suggests that the loss of adsorbed water is complete at $T = 125^{\circ}\text{C}$ (first endotherm), whereas the TGA curve indicates that the water loss continues up to 470°C for a total weight loss of 17 wt%. The de-hydroxylation (loss of structural water) starts at 470°C and continues up to 760°C, corresponding to a total loss of 2.5 wt%. De-hydroxylation corresponds to the second endotherm in the differential thermal curve. The DSC curve shows exothermic peak at 900°C, which could correspond to a phase variation.

In Fe-bearing MMTs a three steps weight loss is observed. The first loss, about 13.5 wt% for SM1 and 5.2 wt% for SM2, between 20 to 150°C, is related to the adsorbed water and corresponds to the first endotherm in the DSC curve. At higher temperatures the slope of the TGA curve slightly decreases up to 400°C, indicating loss of adsorbed water at a lower rate. The water weight loss is about 16.0 wt% for SM1 and 7.4 wt% for SM2. The third step (second endotherm) corresponds to the de-hydroxylation, which occurs up to 750°C. The total weight loss in SM1 and SM2 is about 20.2 wt% and 11.7 wt% respectively, lower than in the Fe-free Na-MMT (SM0) (20.4 wt%). The Fe-bearing Na-MMTs, in particular SM2, appear to have less adsorbed water. This can be due to the lack (or lower amount) of Na^+ (Table 2), which has higher hydration energy ($E_{\text{hydration}} = -406 \text{ kJ.mol}^{-1}$) compared to hematite and other ferric phases possibly present in the interlayer space. SM1 shows an exothermic peak at 870°C, which is not observed in the other Fe-bearing Na-MMT (SM2), and could be attributed to a phase variation (Nguyen-Thanh et al., 2005). The slope of the TGA curves between Fe-free and Fe-bearing synthetic samples is different, the loss of structural water being more pronounced in SM0 than in SM1 and SM2 curves. This is probably due to the presence of other phases (hematite, and possibly other iron oxides or hydroxides, which are by-products of the synthesis procedure). The TGA of hematite nano-particles shows a low slope and a total weight loss of 20 wt% (Hassanjani-Roshan et al., 2011). This behavior can explain the less steep curve observed for SM1 and SM2 between 400 and 700°C.

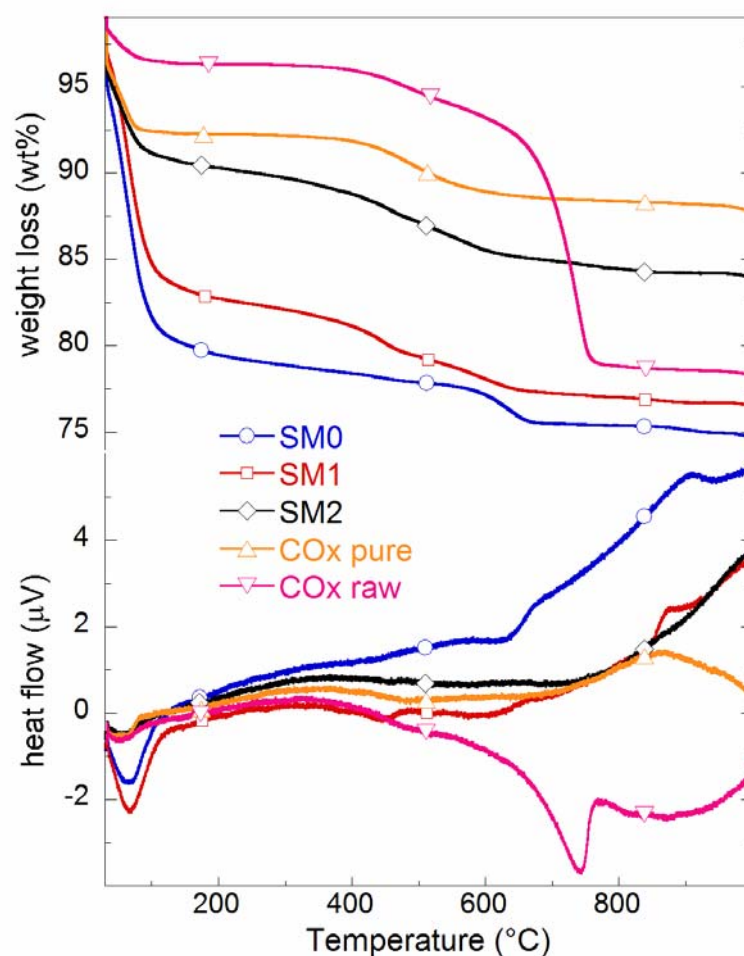


FIGURE 2: TGA (top panel) and DSC (bottom panel) curves of the studied samples. The total mass loss for the samples is 20.4%, 20.2 %, 11.7%, 8.4%, and 20.3% for SM0, SM1, SM2, COx_{pure}, and COx_{raw}, respectively.

The behavior of the purified COx sample (COx_{pure}) is very similar to that of the Fe-bearing synthetic MMTs. Two main weight losses were observed: a first one, at 60°C, corresponding to the de-hydration of physic-sorbed water, and a second one at 500°C, due to de-hydroxylation process. The total weight loss (8.4 wt%) is less important than that observed for SM1 and SM2. This can be explained by the fact that the purified COx sample is mainly constituted by illite and interstratified illite/smectite, adsorbing less water than smectite (≈ 8 wt%) (Mielenz, 1953).

Reflecting its highly heterogeneous nature, the behavior of the weight loss as a function of the temperature of the as such COx sample is more complex. Like in the synthetic Na-MMTs and purified COx samples, dehydration of physic-sorbed water is observed at around 50°C (about 1.8% weight loss). A change in the slope at 500°C, associated with an endotherm, is related to the degradation of quartz minerals, while the exotherm observed at 420°C corresponds to the presence of organic matter (< 1 wt%). The further, important weight loss around 739°C (14,5 %wt), also associated with an endotherm, is attributed to the removal of the carbonates phases and the release of CO₂(g). A slight break in the slope is observed at 730°C reflecting the de-hydroxylation of the smectite fraction (Bardot et al., 2002). The total observed weight loss for this sample was about 20.3 wt%.

The observed difference between the purified and as such COx samples further confirms the

effectiveness of the purification process in removing the main non-clay phases.

3.4 Specific Surface area and porosity

Specific Surface Areas (SSA) of the studied samples calculated following the BET and Langmuir models are reported in Table 4. The Fe-free Na-MMT (SM0) has the lowest SSA value among the synthetic samples (91 m²/g), but still in line with Na-montmorillonites (Le Forestier et al., 2010; Marty et al., 2011). The two synthetic clays with different Fe levels have slightly higher SSA: 117 and 103 m²/g. It is worth noting that the uncertainties of these values are as large as their difference, leading to the conclusion that the SSA of these samples are similar, and that structural iron does not have a relevant impact on the external surface area. The as such CO_x sample has lower SSA with respect to the purified one. This can be ascribed to the presence of minerals phases with lower SSA, such as the carbonates (del Campillo et al., 1992), which are not present in the purified CO_x sample.

TABLE 4. Specific surface area of the synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (CO_{x,raw} and CO_{x,pure}) of studied samples evaluated following the BET and Langmuir approximations in the standard pressure range ($0.05 < P/P_0 < 0.2$)

	SM0	SM1	SM2	CO _{x,pure}	CO _{x,raw}
BET (m ² /g)	91 ± 9	117 ± 10	103 ± 10	84 ± 8	46 ± 5
Langmuir (m ² /g)	124 ± 10	160 ± 20	143 ± 10	115 ± 10	64 ± 6

The N₂ adsorption isotherms obtained at -196°C for the different clays are shown in the left panels of Figure 3, and the pore size distributions are reported in the right panels of the same figure. The shape of the knee at low pressures and the presence of the hysteresis loop indicate that all isotherms are of type IV and that the samples are characterized by the presence of both micropores and mesopores (Gregg et Sing, 1982) with a higher proportion of mesopores, as confirmed by the DFT analysis (see pore size distribution plots in Figure 3). Compared to the pure Na-MMT (SM0), the Fe-bearing MMTs (SM1 and SM2) showed a larger amount of mesopores and, in particular, of micropores, as indicated by the intense peak at 14 Å, originating from the emptying of the pores blocked behind pores smaller than 14 Å. This effect is due to physicochemical properties of N₂(g), and occurs at $P/P_0 \approx 0.5$, which corresponds to the knee in the adsorption isotherm (Bardot et al., 2002).

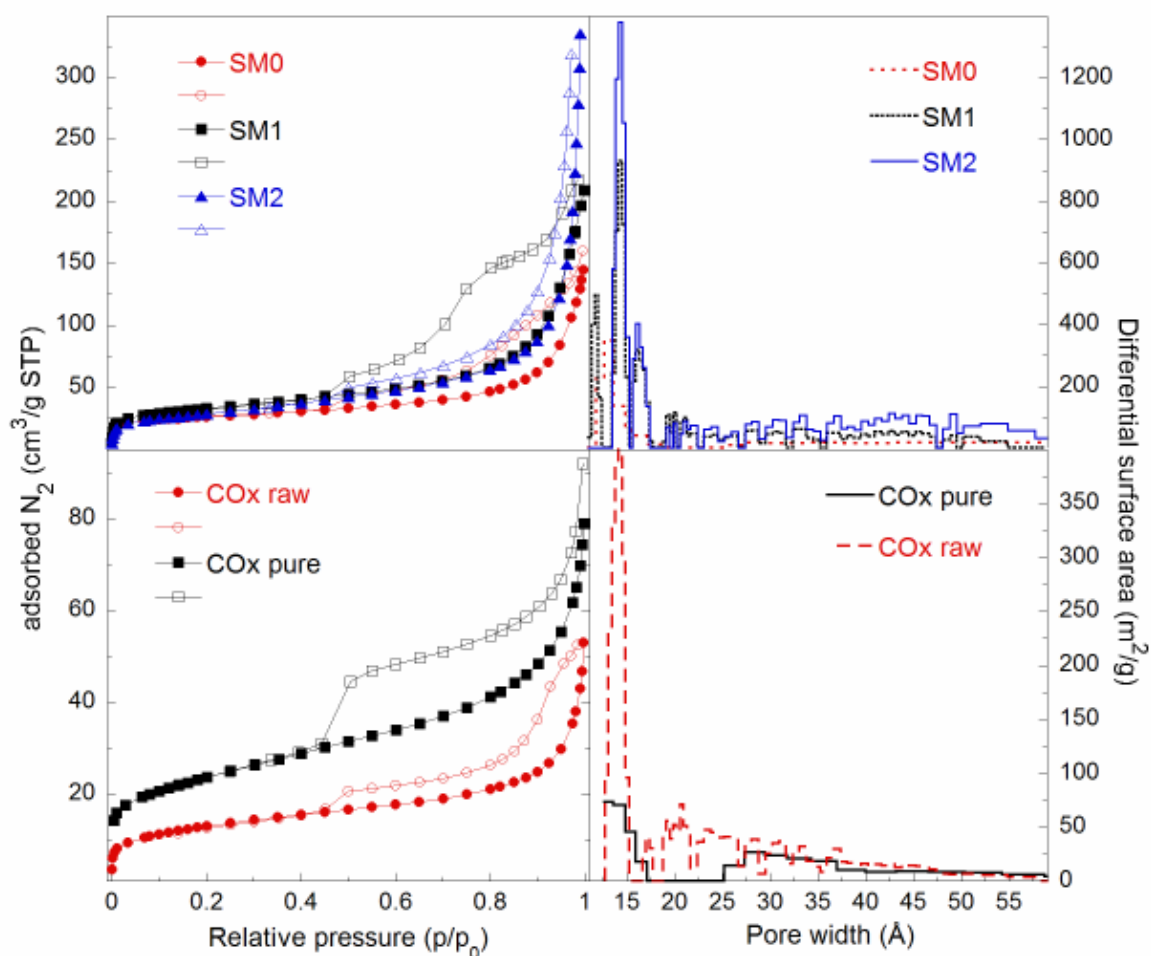


FIGURE 3: Left panels: nitrogen sorption isotherms (solid symbols: adsorption; open symbols: desorption) as obtained at -196°C . Right panels: pore size distributions (pillared clay NLDFT model).

The presence of structural Fe(III) only slightly affects the porosity of the samples, as also observed in the work by Nguyen-Thanh et al. (2005).

Pore size distribution plots of COx samples show that the raw clayrock sample (COx_{raw}) has larger micro and meso-porosity than the purified one, while, and, compared to synthetic materials, the overall porosity of COx samples is lower. This is due to the lower specific surface area of the quartz (Froideval et al., 2003) and accessory phases present in the COx samples (and to the carbonates phases in the case of the raw clayrock) (del Campillo et al., 1992).

3.5 High pressure hydrogen sorption

The evaluation of the amount of hydrogen gas sorbed on synthetic and natural clay samples was performed at 90°C in the 0 – 60 bar range. The adsorbed amount of H_2 in the pressure range used is similar for the three synthetic montmorillonites, reaching a near saturation value of 0.2 wt% at 60 bar, confirming that they have similar microstructure. This observation also leads to the conclusion that Fe(III) does not have an impact on the adsorbed hydrogen amount. In the raw clayrock sample (COx_{raw}) hydrogen sorption reaches a saturation value of 0.12 wt% at a pressure of 30 bar, while in the purified COx sample an unsaturated hydrogen sorption of 0.3 wt% is observed at 60 bar. The value of hydrogen

sorbed by the raw COx sample corresponds to about 1193 moles per cubic meter.

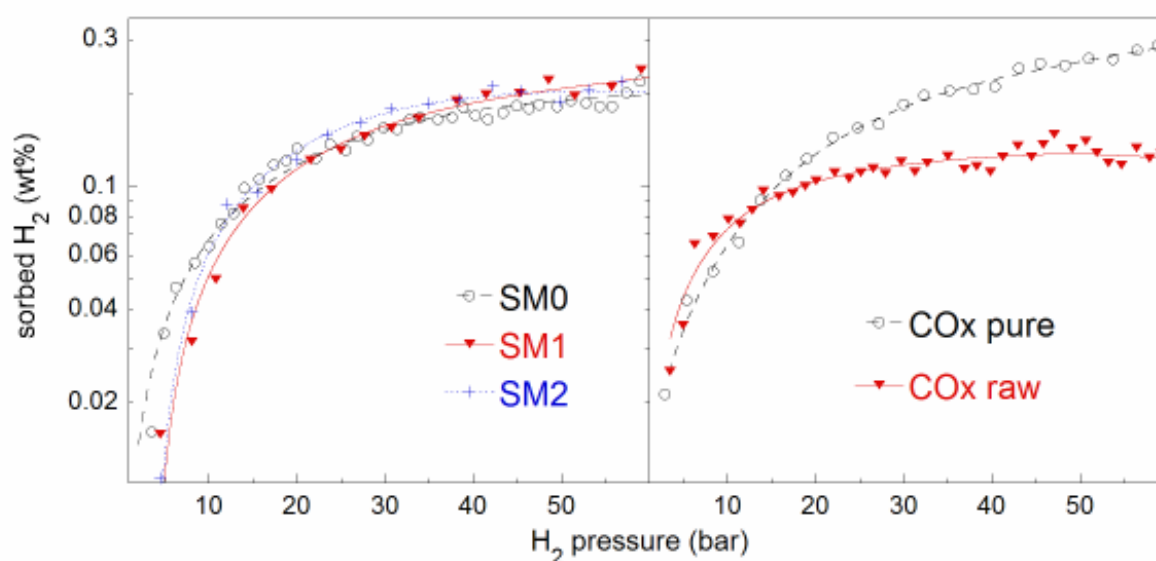


FIGURE 4: High pressure volumetric measurements of the hydrogen sorption performed on synthetic Na-MMTs (SM0, SM1, SM2) and natural clays (COx_{raw} and COx_{pure}) at 90°C.

Conclusions

Since dihydrogen gas sorption on clay materials have not been widely investigated, particularly at high pressures and not-cryogenic temperatures, the results of this study are of great value in the field of research of nuclear waste management. In particular, they give the possibility to estimate, and hence assess, the effect of hydrogen interaction with the back-filling clayrocks present in underground long term waste repositories.

The synthetic montmorillonites and clayrocks (COx) studied in this work present a microporous and mesoporous character with a smaller fraction of micropores. The presence of Fe(III) does not have an impact on their specific surface area. XRD measurements showed that the interlayer spacing decreased with increasing amounts of Fe(III), suggesting that iron partly replaces sodium in the interlayer, other than substituting in octahedral sites.

COx samples reported lower SSA values, also because of the presence of other minerals such as carbonates.

The volumetric analyses showed a hydrogen gas sorption of up to 0.2 wt% for the synthetic Na-MMT samples, 0.1 wt% for the raw Callovo-Oxfordian, and 0.3 wt% for the purified clay fraction of COx. Hydrogen gas sorption was not found to depend on Fe(III) content, and therefore on clay CEC, but strongly depends on the amount of clay fraction present in the sample. The amount of adsorbed hydrogen gas measured corresponds to 1193 mol of H₂(g) sorbed per COx cubic meter. This high hydrogen sorption capacity will have strong – positive – impact on geological nuclear waste risk assessment.

Further measurements, including ¹⁹F NMR, SSA measurements using gaseous H₂, and Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS) are planned to determine the potential clay structure modification due to the interaction with hydrogen gas and further details in the hydrogen sorption mechanism, such as the surface area accessible to hydrogen and its diffusion coefficients.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Christophe Tournassat, from the BRGM for supplying the purified COx sample. We thank Prof. Adriano Zecchina, Dr. Elena Groppo, and Prof. Silvia Bordiga, from the NIS Center (Università di Torino) for useful discussions. We also thank Dr. Stéphanie Desrousseaux from LCSN (CEA Grenoble) for TGA and DSC measurements. Part of this study was granted by ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs).

References

- ANDRA, 2005, Phenomenological evolution of the geological repository: available on www.andra.fr, 239 p.
- Bardot, F., Gaboriau, H., Haas, H., Gallé, P., Hugues, G., and Villiéras, F., 2002, Caractérisation physique et texturale des argilites du Callovo-Oxfordien, *in* RP-52034-FR, R.B., ed., p. 47, 17 fig., 18 tabl.
- Borgnino, L., Avena, M.J., and De Pauli, C.P., 2009, Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 341, 46-52.
- Checchetto, R., and et al., 2004, Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids: Measurement Science and Technology, 15, p. 127.
- del Campillo, M.C., Torrent, J., and Loeppert, R.H., 1992, The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain: Geoderma, 52, 149-160.
- Dinca, M., Dailly, A., Liu, Y., Brown, C.M., Neumann, D.A., and Long, J.R., 2006, Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites: Journal of the American Chemical Society, 128, 16876-16883.
- Froideval, A., Del Nero, M., Barillon, R., Hommet, J., and Mignot, G., 2003, pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: an XPS study: Journal of Colloid and Interface Science, 266, 221-235.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Negral, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabere, A., and Bouchet, A., 2004, ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling: Physics and Chemistry of the Earth, 29, 55-77.
- Gil, A., Trujillano, R., Vicente, M.A., and Korili, S.A., 2009, Hydrogen adsorption by microporous materials based on alumina-pillared clays: International Journal of Hydrogen Energy, 34, 8611-8615.
- Gregg, S.J., and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, surface area and porosity (2nd ed.): London.
- Hassanjani-Roshan, A., Vaezi, M.R., Shokuhfar, A., and Rajabali, Z., 2011, Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization: Particuology, 9, 95-99.
- Landais, P., 2006, Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in a clay formation: Journal of Geochemical Exploration, 88, 32-36.

- Latroche, M., Surblé, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P.L., Lee, J.-H., Chang, J.-S., Jhung, S.H., and Férey, G., 2006, Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-10113: *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 8227-8231.
- Le Forestier, L., Muller, F., Villieras, F., and Pelletier, M., 2010, Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue: *Applied Clay Science*, 48, 18-25.
- Marella, M., and Tomaselli, M., 2006, Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage: *Carbon*, v. 44, p. 1404-1413.
- Marty, N.C.M., Cama, J., Sato, T., Chino, D., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Brendlé, J., Giffaut, E., Soler, J.M., Gaucher, E.C., and Tournassat, C., 2011, Dissolution kinetics of synthetic Na-smectite. An integrated experimental approach: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5849-5864.
- Mielenz, R.C., Shieltz, N.C. and King, M.E., 1953, Thermogravimetric analysis of clays and clay-like minerals: *Clays and Clay Minerals*, 2, 285-314.
- Nguyen-Thanh, D., Block, K., and Bandosz, T.J., 2005, Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron: *Chemosphere*, 59, 343-353.
- Ramirez-Cuesta, A.J., and Mitchell, P.C.H., 2007, Hydrogen adsorption in a copper ZSM5 zeolite: An inelastic neutron scattering study: *Catalysis Today*, 120, 368-373.
- Reinholdt, M., Miché-Brendlé, J., Delmotte, L., Tuilier, M.-H., le Dred, R., Cortès, R., and Flank, A.-M., 2001, Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2831-2841.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., and Gaucher, E.C., 2009, Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals: *Soil Sci Soc Am J*, 73, 928-942.
- Vitillo, J.G., Regli, L., Chavan, S., Ricchiardi, G., Spoto, G., Dietzel, P.D.C., Bordiga, S., and Zecchina, A., 2008, Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs: *Journal of the American Chemical Society*, 130, 8386-8396.
- Vitillo, J.G., Ricchiardi, G., Spoto, G., and Zecchina, A., 2005, Theoretical maximal storage of hydrogen in zeolitic frameworks: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3948-3954.
- Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., and Yaghi, O.M., 2006, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks: *Journal of the American Chemical Society*, 128, 3494-3495.
- Zacharia, R., Kim, K.Y., Hwang, S.W., and Nahm, K.S., 2007, Intrinsic linear scaling of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes with the specific surface area: *Catalysis Today*, 120, 426-431.

Chapitre 5 : Réactivité de l'hydrogène gazeux vis-à-vis de matériaux argileux

5.1. Objectifs de l'étude

L'hydrogène gazeux peut thermodynamiquement réagir avec les espèces oxydées présentes au sein du milieu géologique étudié pour le futur stockage souterrain des déchets radioactifs (cf Chapitre 3). Parmi elles, les ions ferriques semblent être de bons candidats malgré une cinétique de réaction lente et des conditions expérimentales assez dures ($T > 150^{\circ}\text{C}$) (Lear et Stucki, 1985). Ces derniers sont présents dans les matériaux argileux, principalement sous la forme de Fe(III) structural situé dans les couches octaédriques où ils substituent Al(III). La réduction des ions ferriques Fe^{3+} en ions ferreux Fe^{2+} dans les conditions de stockage profond a peu été étudiée. Des connaissances sur la possible réactivité de l'hydrogène gazeux avec cet élément sont cependant indispensables pour évaluer la sûreté du stockage en termes de modifications des propriétés d'oxydo-réduction de la roche du Callovo-Oxfordien. En plus d'être un gaz réducteur, l'hydrogène gazeux a également des capacités d'adsorption non négligeables sur divers matériaux (Dinca et al., 2006; Marella et Tomaselli, 2006; Palomino et al., 2006; Ye et al., 1999). Il peut se sorber via des interactions faibles de type Van der Waals (physisorption) ou covalentes (chimisorption). L'argile, de par sa structure en feuillets, peut interagir avec l'hydrogène pour former en surface ou dans la structure des liaisons plus ou moins fortes.

Dans ce chapitre seront présentées les interactions possibles entre des matériaux argileux tels que des montmorillonites synthétiques (argile dioctaédrique) ou l'argilite du Callovo-Oxfordien avec l'hydrogène gazeux dans des conditions qui se rapprochent au mieux de celles du futur stockage géologique (température proche de 90°C et matériau saturé). Dans un premier temps la réduction du Fe(III) structural ainsi que la sorption de l'hydrogène gazeux seront évaluées en conditions sèches, suivies de l'interaction du gaz avec une suspension aqueuse d'argile. Ensuite la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe , qui est utilisée pour estimer la réduction des ions ferriques, sera présentée avec la mise en évidence d'exemples d'utilisation sur des matériaux argileux divers. Enfin les caractéristiques de la sorption de l'hydrogène gazeux seront développées avec notamment l'effet de l'état de saturation de l'échantillon ainsi que de l'hydrophobicité de la surface.

5.2. Montage expérimental et techniques utilisées

Le principe de ces expérimentations repose sur l'interaction en système fermé d'une phase gazeuse contenant de l'hydrogène (pur ou en mélange avec un gaz inerte) avec un échantillon d'argile placé en réacteur dans une solution saline ou sous forme de poudre sèche. Deux techniques d'analyses vont être utilisées : la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour déterminer la teneur en hydrogène interagissant avec l'échantillon et la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe pour estimer les proportions de Fe(II) et Fe(III) dans le matériau argileux et ainsi en déduire une réduction du Fe structural.

Ces essais de réactivité ont été réalisés au sein du laboratoire ISTerre à l'aide d'un banc expérimental doté d'un ensemble de cinq réacteurs haute pression – haute température (Parr) (Figure 26). Ces réacteurs sont reliés à un chromatographe en phase gazeuse (GC) de type Clarus 500 (Perkin Elmer) à l'aide d'un système automatique de vannes (Valco). Le montage expérimental utilise un réacteur d'un litre en titane (grade 4) muni d'un système d'agitation et d'une électrode pH haute température (Wedgewood Analytical Modèle GTDJ). Ce réacteur est relié également à une seringue d'injection (SGE Analytical Science, Lambda) qui permet de contrôler le volume prélevé pour les analyses par chromatographie en phase gazeuse. Ce volume pour les différents essais est fixé à 1 mL, volume imposé par la boucle d'injection du

GC. L'utilisation de cette seringue permet de réinjecter au sein du réacteur le gaz non nécessaire à l'analyse chromatographique et donc on peut connaître avec précision la diminution du volume de la phase gazeuse tout au long des mesures. Ce réacteur peut monter jusqu'à une pression de 67 bar et une température de 300°C.

Un ensemble de quatre réacteurs de 300 mL en acier inoxydable de type T316 est également disponible dans ce banc expérimental (à droite dans la Figure 26). Ces réacteurs ne sont pas reliés à une seringue d'injection, par conséquent le volume prélevé pour l'analyse est déterminé via la perte de pression mesurée à l'aide d'un capteur de pression (Baumer 0-100 bar) placé sur chaque réacteur. Ces quatre réacteurs sont entourés d'un bloc en aluminium chauffant permettant des montées en température jusqu'à 350°C et ils peuvent atteindre une pression maximale de 70 bar. Un schéma simplifié du montage est présenté dans l'annexe du chapitre 5.

Un suivi en continu de la température et de la pression est effectué au cours des essais. La température est régulée à $\pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermocouple placé au sein du bloc d'aluminium et du réacteur d'un litre. Les lignes permettant le passage du gaz au GC sont chauffées à 100°C à l'aide d'un cordon chauffant de manière à éviter une condensation de vapeur d'eau au sein de la colonne de l'appareil de mesure. L'ensemble du banc expérimental a été préalablement contrôlé pour les fuites d'hydrogène à l'aide d'un détecteur de gaz inflammables (8800A, TIF) qui présente une limite de détection de 500 ppm/v en $\text{H}_2(\text{g})$. Aucune fuite mesurable n'a été détectée au niveau des cinq réacteurs.

Le chromatographe en phase gazeuse est muni d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector), d'une colonne de deux mètres de long constitué d'un tamis moléculaire (60-80 mesh, Supelco) et d'une boucle d'injection d'un mL. L'argon (Air Product, 99,9999%) est utilisé comme gaz vecteur à une pression de 4 bar et un flux de 20 à 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'appareil a été optimisé pour l'analyse de l'hydrogène gazeux ainsi que pour les gaz permanents (O_2 et N_2). La limite de détection du TCD pour l'analyse de $\text{H}_2(\text{g})$ est estimée à 1 ppm/v. Le GC a été préalablement calibré en utilisant les mêmes conditions que pour les expériences ($P_{\text{H}_2} = 0,1$ à 5 bar et $T = 25$ et 90°C). Les droites de calibration sont présentées dans l'annexe du chapitre 5.

Deux types d'expérimentations ont été mises en place pour étudier la réactivité de l'hydrogène gazeux : des essais en sec pour lesquels les échantillons étudiés sont préalablement séchés à 120°C sous air pendant 48h puis placés dans des boîtes en téflon et dans les réacteurs de 300 mL (cf 5.3) et des essais en phase liquide où les échantillons sont mis en suspension dans une solution de $\text{NaCl}(\text{aq})$ à 40 mM au sein du réacteur d'1L muni d'un système d'agitation (cf 5.4). Pour chaque type d'essai, les échantillons sont en présence soit d'un mélange Ar/H_2 (5%), soit de $\text{H}_2(\text{g})$ (100%) (via un générateur d'hydrogène FDGSi NMH₂-250). Dans tous les essais présentés dans ce chapitre, les échantillons utilisés sont sous forme de poudre.



Figure 26 : Banc expérimental pour les essais de réactivité de $H_2(g)$ avec des matériaux argileux, muni d'un réacteur d'1L en titane (à gauche) et d'un ensemble de 4 réacteurs de 300 mL en acier inoxydable (à droite). L'ensemble de ces réacteurs sont reliés à un chromatographe en phase gazeuse via un système automatique de vannes.

L'intérêt de ces deux types d'essais est d'étudier l'impact de l'état de saturation en eau de l'échantillon sur la sorption de l'hydrogène gazeux ainsi que sur la réactivité du Fe(III) structural. Les essais en suspension ou en conditions partiellement saturées vont être plus représentatifs du stockage que les essais en sec. Ces derniers, réalisés avec des matériaux préalablement séchés, vont nous donner une indication quant à la capacité de sorption « totale » de l'hydrogène sur les matériaux argileux étudiés. Dans la notion de sorption « totale », il faut tenir compte de la présence résiduelle de l'eau fortement liée au sein du milieu poreux après séchage (ANDRA, 2005). D'après les analyses de thermogravimétrie (cf Chapitre 4), toute l'eau non liée sera effectivement éliminée par le prétraitement de l'échantillon (48h de chauffage à $120^{\circ}C$).

Outre la sorption de gaz, la réactivité de l'hydrogène vis-à-vis des ions ferriques est étudiée après les expérimentations à l'aide de la technique de spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . Cette méthode est développée dans le paragraphe 5.5. Après essai, les réacteurs sont placés dans une boîte à gants mise sous boucle fermée de $N_2(g)$ avec un débit de $20\text{ m}^3.h^{-1}$ qui permet de maintenir une teneur en $O_2(g)$ inférieure à 2 ppm. Les échantillons sont ensuite placés dans un porte-échantillon en Altuglass, spécifique pour l'analyse par spectrométrie Mössbauer. Toutes les analyses Mössbauer ont été réalisées par Jean-Marc Grenèche (directeur du laboratoire LUNAM de l'Université du Maine au Mans). Les échantillons ont été transportés dans des conditions anoxiques à l'aide d'une boîte anaérobique remplie d'azote ou dans un dewar rempli d'azote liquide. Le transport en azote liquide a été étudié par Géhin et collaborateurs avec un échantillon d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ (Géhin et al., 2007). Ils n'ont observé aucune oxydation durant le déplacement, sachant qu'il s'agit d'une molécule très sensible à l'oxygène. Pour des raisons pratiques, nous avons utilisé les deux modes de transport en sachant que nos échantillons d'argile sont moins sensibles à la présence d' O_2 que l'hydroxyde ferreux et que la boîte anaérobique est étanche au moins pendant la durée du trajet (estimée à 2 jours).

5.3. L'interaction entre l'hydrogène et les matériaux argileux en conditions sèches

Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Environmental Science & Technology* (ACS Publications) le 21 février 2012. Les notions de réduction du Fe(III) structural et de sorption de l'hydrogène ont été développées pour différents échantillons préalablement séchés.

5.3.1. Résumé

Les essais présentés dans l'article suivant ont été réalisés dans l'ensemble des quatre réacteurs en acier inoxydable spécifiques aux essais en conditions sèches. Les échantillons étudiés ont été décrits et analysés dans le Chapitre 4 incluant (1) des montmorillonites synthétiques présentant des teneurs en Fe(III) variables (de 0 à 6,4 wt%), (2) une fraction argileuse de l'argilite du Callovo-Oxfordien obtenue après différents traitements effectués au sein du BRGM (*Bureau de Recherches Géologiques et Minières*) et (3) un échantillon de Callovo-Oxfordien provenant de la carotte EST40959 située au niveau du laboratoire souterrain de Bure (-490 m). La pression partielle en $H_2(g)$ utilisée est d'environ 0,45 bar et la température varie de 90 à 120°C. Les résultats de chromatographie en phase gazeuse ont mis en évidence une sorption d'hydrogène qui varie de 0,08 à 0,11 wt% pour les échantillons synthétiques et de 0,05 à 0,06 wt% pour les échantillons de COx à 90°C. Les essais à 120°C présentent une sorption légèrement inférieure par rapport aux essais à 90°C. Cette observation laisse envisager que l'hydrogène peut se sorber en partie via un processus de type physisorption sur la surface, c'est-à-dire avec des liaisons de type Van der Waals. On peut également noter que la sorption est indépendante de la teneur en Fe(III) présente dans le matériau et semble être contrôlée par la surface spécifique du matériau, les montmorillonites synthétiques et le COx purifié ayant des surfaces spécifiques similaires ($S_p = 90$ à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'échantillon de COx présente une sorption assez importante malgré une surface spécifique plus faible ($S_p = 46,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui peut s'expliquer par la présence d'espèces susceptibles d'interagir avec $H_2(g)$ telles que la pyrite ou les carbonates (del Campillo et al., 1992; Truche et al., 2010) (cf Chapitre 4).

Concernant la réactivité, une réduction du Fe(III) structural a été observée pour les échantillons de montmorillonite synthétique avec 3,2 et 6,4 wt% de Fe(III). Une proportion de 5 à 6 wt% du Fe total a été réduite par l'hydrogène gazeux. Cette réduction n'a été observée que pour le lot d'argiles ne contenant pas d'autre (oxy)hydroxydes de Fe(III) que l'hématite. Sur le lot de montmorillonite présentant des espèces paramagnétiques (observées par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe), aucune réduction n'a été mise en évidence. La réduction par $H_2(g)$ de l'hématite est en effet particulièrement difficile (Pang et al., 2009; Yanagisawa et Yamasaki, 1991). De plus, la fraction argileuse du COx n'a pas vraiment réagi dans nos gammes de pression et température. On observe une réduction de 1 wt% du Fe(III), teneur trop faible à la vue de la précision de la technique (5%). Le cortège minéralogique du Callovo-Oxfordien ne semble également pas être sensible à une réduction par $H_2(g)$ dans nos conditions expérimentales, étant donné qu'aucun changement n'est observé sur les spectres Mössbauer avant et après réaction.

5.3.2. Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays (Article 2)

Publié dans *Environmental Science & Technology* le 20 février 2012, v. 46, p. 3574-3579

Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays

Mathilde Didier^{a,b,c*}, Laura Leone^{a,b}, Jean-Marc Greneche^d,
Eric Giffaut^b and Laurent Charlet^a

^a ISTerre, Environmental Geochemistry Group, Observatory for Earth and Planetary Sciences,
Grenoble University, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^b ANDRA, National Radioactive Waste Management Agency, Science Department, 92298
Châtenay-Malabry Cedex, France

^c CEA/LITEN/DTNM/LCSN, Laboratory of Chemistry and Nanomaterials Safety, 38054
Grenoble Cedex, France

^d Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Université du Maine,
Le Mans, France

*Corresponding author:

Mathilde Didier (mathilde.didier@ujf-grenoble.fr)

ISTerre, Maison des Géosciences

BP 53

38041 GRENOBLE Cedex 9 FRANCE

Tel: +33 476 635 192

Fax: +33 476 635 252

Abstract

In order to assess the adsorption properties of hydrogen gas and reactivity of adsorbed hydrogen, we measured H₂(g) adsorption on Na synthetic montmorillonite-type clays and Callovo-Oxfordian (COx) clayrock using Gas Chromatography.

Synthetic montmorillonites with increasing structural Fe(III) substitution (0 wt%, 3.2 wt% and 6.4 wt% Fe) were used. Fe in the synthetic montmorillonites is principally present as structural Fe(III) ions. We studied the concomitant reduction of structural Fe(III) in the clays using ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry. The COx, which mainly contains smectite/illite and calcite minerals, is also studied together with the pure clay fraction of this clayrock. Experiments were performed with dry clay samples which were reacted with hydrogen gas at 90°C and 120°C for 30 to 45 days at a hydrogen partial pressure close to 0.45 bar. Results indicate that up to 0.11 wt% of hydrogen is adsorbed on the clays at 90°C under 0.45 bar of relative pressure. ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry shows that up to 6% of the total structural Fe(III) initially present in these synthetic clays is reduced upon adsorption of hydrogen gas. No reduction is observed with the COx sample in the used experimental conditions.

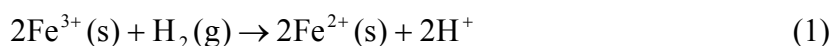
Introduction

In the model of the French permanent nuclear waste repository¹, hydrogen gas ($H_2(g)$) is expected to develop from the corrosion of stainless steel containers containing the radioactive waste and from radiolysis processes². Hydrogen gas might interact with the clayrock geological layer, the Callovo-Oxfordian (COx)³, inside which it is planned to deposit the waste containers. Several elements, such as the structural Fe(III) in the clay fraction of the COx and compounds like pyrite, may react with hydrogen and undergo chemical and mineralogical transformations⁴. Such structural and mineralogical redox changes will possibly influence the adsorption properties of the clays and could affect the migration of redox-sensitive radionuclides in the long term. The knowledge of these processes is crucial for the feasibility of the waste repository itself and for the environmental impact of the presence of $H_2(g)$ in the as such repository.

Ferric ions are present in the clay in various forms³: oxides, iron hydroxides (Fe_2O_3 , $FeOOH$, $Fe(OH)_3$...) and structural iron in octahedral structures. From the potential values of redox couples H^+/H_2 and $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ in storage site condition⁵, hydrogen gas could act as a reducing agent.

Ferric ions Fe^{3+} can be reduced by sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$) which is a powerful reducing agent⁶ compared to other reducers less commonly used, such as sulfide (S^{2-}), thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), hydrazine (N_2H_4), ascorbic acid ($C_6H_8O_6$), hydroquinone ($C_6H_6O_2$) and sodium oxalate ($Na_2C_2H_2O_4$)⁷. The reduction by sodium dithionite can be done at room temperature ($25^\circ C$) and at intermediate temperature ($75^\circ C$)^{6b}. Hydrogen gas is not commonly used to reduce ferric ions because of the relatively harsh reaction conditions required. The reduction of Fe(III) by $H_2(g)$ is strongly influenced by the temperature and pressure conditions and by reaction time.

In a previous work^{6d} a possible reduction of a nontronite (dioctahedral clay) at high temperature ($370^\circ C$) is described, according to the following equation:



Another study has demonstrated that various oxides and iron hydroxides can be reduced by hydrogen gas⁸, by using either pure hydrogen at 99.99% or a mixture 95% Ar-5% H_2 . The temperature required for the reaction of Fe(III) depends on the reagent used. For example wustite ($Fe_{(1-x)}O$ with $(1-x)$ which varies from 0.833 to 0.957) does not react at temperatures below $570^\circ C$ ⁸. It is possible to observe partial reduction of wustite at intermediate temperatures ($<300^\circ C$) but for total reduction, temperatures must be higher ($> 500^\circ C$). By increasing the temperature, kinetic constraints are overcome.

The reduction induced by hydrogen gas in our range of temperatures ($25-150^\circ C$) has not been much studied. Mansour et al.⁹ studied the adsorption of sulfate on magnetite in presence of hydrogen at $125^\circ C$ and $275^\circ C$. Magnetite can be seen as a catalyst because of the interchangeability between Fe^{3+} and Fe^{2+} . Thermodynamically, a production of sulfide (H_2S , HS^- , S^{2-} and FeS) should be observed. Experimentally, they observed the formation of hydrogen sulfide (H_2S) and troilite (FeS) with a large amount of sulfate remaining in solution. The presence of a small amount of troilite shows the ability of hydrogen to reduce ferric ions at low temperature ($125^\circ C$).

Hydrogen, in addition to its reduction capacity, could be stored in the Callovo-Oxfordian clayrock. Indeed porous materials, such as clays, may adsorb gas due to their high surface area. Since the last few years, several studies estimate the interactions between clay materials and gases like carbon dioxide or methane¹⁰ in terms of saturated gas diffusion and excess sorption at high pressure. Most of these previously works highlighted that the gas sorption mainly occurs on clay fraction and varies with organic matter content due to geochemical

reactions. The mechanisms leading to gas adsorption are not well studied at this time. Regarding research on hydrogen gas storage, materials as metal organic frameworks (MOFs)¹¹, zeolites¹² or carbon nanotubes¹³ are studied as storage materials for mobile application. For clay materials, hydrogen storage can reach 0.16 wt% adsorption for aluminum polycation intercalated montmorillonites at 77K and 0.45 bar¹⁴ and 7.5 wt% for MOFs at 77K and 80 bar¹⁵. However there is a lack of data on hydrogen adsorption on clay minerals. Our study conducted at elevated temperatures (90°C and 120°C) is meant to fill this gap.

The aim of this work is to evaluate the behavior of hydrogen gas, which comes mainly from the corrosion of stainless steel containers containing the radioactive waste, with clay materials in the case of a nuclear waste repository. This study estimates hydrogen gas interaction with clayrocks in terms of redox reactivity with structural iron(III) and possible gas adsorption at elevated temperature.

Experimental section

Materials

The Na-montmorillonites used for this study are synthesized and characterized following the work of Reinholdt and collaborators¹⁶. Table 1 reports the structural formulae and the Fe content of the clays. For COx samples, we used purified COx (COxp)¹⁷, which corresponds to the clay fraction of COx EST205 claystone (sample K119) that contains mainly a mixture of smectite and illite minerals, with 1.7 wt% of Fe(III) and 0.6 wt% of Fe(II). Additionally, two clayrocks from the studied repository (level -490m): COx EST40959 and COx EST35058 (COx) claystones samples, obtained from respectively drilling FTP1101 and OHZ130, were used.

Table 1: Chemical formulae and Fe content (wt%) of studied synthetic montmorillonites (SM1 and SM3 come from the same experimental procedure but not from the same batch as well as SM2 and SM4)

Clay code	Theoretical structural formula	Fe wt%
SM0	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	0
SM1, SM3	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.50}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	3.2
SM2, SM4	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.04}\text{Fe}_{0.63}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	6.4

All the clay samples (synthetic and natural) were characterized in terms of specific surface area (BET method), interlayer distance (XRD), thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA-DSC) and high pressure hydrogen adsorption (Sievert technique)¹⁸. Before each experiment, the synthetic and purified clay samples were previously dried in an oven at 120°C for 48h.

Experimental set-up

The experimental set-up includes four stainless steel (T316) high pressure-high temperature reactors (PARR[®], USA) (max 350°C and 70 bar) connected online with a gas chromatograph (GC, Clarus 500, Perkin Elmer[®]) through an automated system of valves

(Valco[®]). A schematic diagram of the set-up (ANTELIA, Lyon) is reported in Supporting Information (SI). The reactors (n°3 to 6 in Figure S1) are embedded into a heating aluminum block and used to perform experiments with dry clay samples. Temperature and total pressure values are monitored as a function of time. The temperature is kept constant ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) during the experiment by using a thermocouple inserted in the aluminum block. The headspace of the reactors is sampled at the beginning and at the end of the experiments, and no re-injection of the residual gas is performed.

We used Swagelock[®] connections to build leak-free stainless steel sampling lines. The sampling lines are heated at 100°C to avoid condensation of water vapor in the GC column. The whole system and the four reactors have been tested for hydrogen leakage by means of a portable flammable gas detector (8800A, TIF[®]) with a detection limit of 500 ppm/v $\text{H}_2(\text{g})$.

The GC has been optimized for H_2 and permanent gas analysis (O_2 , N_2), by using a 2m long, packed column, equipped with a molecular sieve (60-80 mesh, Supelco[®]) and a thermal conductivity detector (TCD). Ar (Air Product[®], 99.9999%) is used as carrier gas at a pressure of 4 bar and flow rate between 20 and 30 ml/min. The detection limit of the TCD (Thermal Conductivity Detector) is estimated to be 1 ppm/v (Perkin Elmer[®]).

The GC is calibrated by filling the reactors with the same gas used for the experiments at different hydrogen partial pressures (0.1-0.2 to 4 bar) and temperature (90°C). The hydrogen quantity in moles was obtained by using the ideal gas law.

Synthetic montmorillonites and CO_x samples with a mass close to 0.5 g in the form of powders are exposed to a mixture of Ar/ H_2 (95%/5%) at different partial pressures (Table S1 available in Supporting Information) at 90°C inside the stainless steel reactors for 30 – 45 days.

Possible $\text{H}_2(\text{g})$ adsorption in the experimental set-up was evaluated during a blank experiment in the same P and T conditions. This test showed that no relevant $\text{H}_2(\text{g})$ adsorption occurred.

⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry

After reaction, dry samples are removed from the stainless-steel reactors and mounted on a specific sample holder for Mössbauer analysis under anaerobic conditions (Glove-box Jacomex[®], $\text{O}_2 < 1$ ppm). The transport and the storage before analysis are performed under anaerobic conditions by using either an anaerobic box filled with $\text{N}_2(\text{g})$ or a Dewar flask filled with liquid nitrogen. Géhin and collaborators¹⁹ highlighted that no oxidation of a ferrous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ occurs during the transport in liquid nitrogen atmosphere, knowing that this molecule is well sensitive to $\text{O}_2(\text{g})$. For practical reason, the anaerobic box was also used and before using it a comparison between both kinds of transport was performed. For two identical samples with the same experimental conditions, no differences between Fe(III) and Fe(II) content were noticed with the two transport modes.

Zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer measurements are carried out at 77K and 300K using a bath cryostat in a transmission mode with constant acceleration driving unit using a ⁵⁷Co/Rh γ -ray source. The spectrometer is calibrated using a standard Fe foil and the isomer shift values are expressed with respect to this standard at 300K. The fitting of the spectra is performed using the MOSFIT program with quadrupolar components composed of Lorentzian lines. The relative uncertainty of the hyperfine parameters is assumed to be near 5%. The proportions of

the different Fe species are estimated from the relative respective absorption area, assuming thus the same values of Lamb Mössbauer recoilless factors.

Results and discussion

Hydrogen Adsorption

Results obtained for $H_2(g)$ adsorption on the clay samples at two different temperatures (90°C and 120°C) and $P = 0.45$ bar are illustrated in Figure 1. The values of hydrogen gas adsorbed and the related uncertainties are presented in Table S1 in SI. The quantity of adsorbed $H_2(g)$ on the clays was calculated as a difference between the number of moles added and residual hydrogen in headspace at the end of the experiment. These results take into account the volume required for the analysis which varies with the experimental conditions. The uncertainties correspond mainly to the experimental errors as the uncertainty on the pressure (± 0.1 bar) and on the temperature ($\pm 0.5^\circ C$). We obtain a maximum uncertainty of 10%.

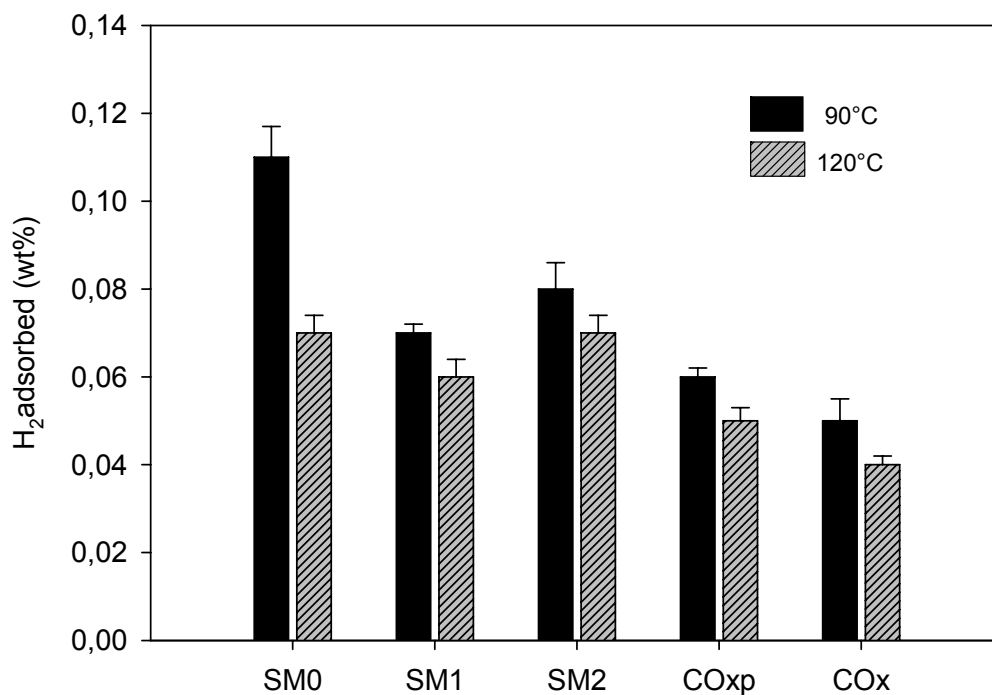


Figure 1: Hydrogen adsorption values on synthetic montmorillonites (SM0, SM1 and SM2), Callovo-Oxfordian clayrock (COx) and purified COx (COxp) at $T = 90^\circ C$ and $120^\circ C$ after 30-45 days under $P_{H_2} = 0.45$ bar. The amount of adsorbed H_2 is calculated from gas chromatography analyses. The gas adsorption is the same for SM1 as for SM3 as well as for SM2 and SM4.

Regarding synthetic montmorillonites, we can notice that the amount of adsorbed $H_2(g)$ does not depend on the structural Fe(III) content by the fact that there is no correlation between the amount of Fe(III) and the adsorbed $H_2(g)$. Indeed the results show that the synthetic sample, which adsorbs the more, corresponds to those without Fe(III). This remark is in agreement with the specific surface areas of the samples which are comparable: SM0: 91.5 ± 9.1 m²/g, SM1: 116.9 ± 11.6 m²/g and SM2: 102.9 ± 10.3 m²/g. Therefore, the presence of structural Fe(III) does not have an impact on the surface available for hydrogen gas adsorption and the

difference in adsorption could come from the presence of a little amount of Fe species in the interlayer which inhibits the possible adsorption in the synthetic samples with Fe(III)²⁰. These values of adsorbed H₂(g) are in agreement with the work of Gil and collaborators¹⁴ on H₂(g) adsorption on aluminium pillared montmorillonites. An adsorption of 0.17 wt% at 0.6 bar of H₂(g) for the intercalated clays with the lower aluminium polycation concentration (10 mmol_{Al}/dm³g_{clay}) and 0.14 wt% at 0.6 bar for the intercalated clays with higher concentration of aluminium polycations (30 to 150 mmol_{Al}/dm³g_{clay}) was obtained. It is reported in the study of Gil et al.¹⁴ that the hydroxy-metal polycations increase the material microporosity and consequently influence the amount of adsorbed hydrogen gas. The difference in H₂(g) adsorption found in our study compared to the results of Gil and collaborators¹⁴ could be explained by the experimental conditions used. Lower temperatures, in fact, may improve gas adsorption (-196°C)²¹. This correlation is also observed in the experiment we have performed at 120°C (Figure 1) where the H₂(g) adsorption is slightly lower. Indeed, by increasing the temperature, the molecular thermal movement increases favouring thus the desorption mechanism. This remark allows to conclude that we probably establish mainly weak interactions on the surface as Van der Waals and so H₂(g) adsorption process is principally monitored by physisorption. Regarding the little difference between our results and those of Gil et al.¹⁴, we can assume that it is not so favourable to intercalate polycations in order to improve the adsorption.

Concerning the hydrogen adsorption for purified COx (COxp), we obtain a value of 0.06 wt% of adsorbed hydrogen gas, which is much lower than synthetic montmorillonites. This sample is mainly composed of interstratified illite/smectite and pure illite. Regarding the structure, montmorillonite and smectite are similar; they belong to phyllosilicates group and are 2:1 type clays with one octahedral and two tetrahedral layers. On the other hand illite, which is also a 2:1 clay mineral, differs only in the elements present in the layers (such as Al³⁺ in the tetrahedral layer) and counter-ions (K⁺ and H₃O⁺ instead of Ca²⁺ and Na⁺). The specific surface area of purified COx is 83.7 ± 8.4 m²/g, slightly lower than synthetic montmorillonites and this is due to the presence of illite which has a lower specific surface area (around 41 m²/g)²².

For the Callovo-Oxfordian samples (COx), the amount of sorbed hydrogen is 0.05 wt% which is comparable to values obtained on the clay fraction (COxp), despite a lower specific surface area (46.4 ± 4.6 m²/g). This is explained by the fact that, besides a clay fraction, raw COx contains CaCO₃ (more than 20 wt%), SiO₂ and FeS₂ (few %) which may interact with hydrogen gas. Indeed, Truche and collaborators have observed the reduction of pyrite (FeS₂) by hydrogen gas at temperatures higher than 90°C and at a hydrogen partial pressure of 8 bar²³.

In our experimental condition, with a density of 2.41 g/cm³ for raw COx (calculated from H₂(g) pycnometry experiments) and 65.8*10⁻⁶ g/cm³ for hydrogen gas, we could adsorb more than 18.3 m³ of H₂(g) per m³ of raw COx which corresponds to 602 mol of H₂ per m³ of COx. Regarding the nuclear waste repository, this amount of adsorbed hydrogen gas is of great importance in storage security and environmental impact. Indeed this process will lead to decrease the H₂(g) pressure in the repository and therefore to a reduced formation of cracks in the geological layer, expected to be created by hydrogen gas overpressure.

Reactivity of hydrogen gas

The 77K recorded Mössbauer spectra of the samples before and after reaction with H₂(g) are illustrated in Figure 2 and Figure 3. We did not register Mössbauer spectra for SM1 and SM2 samples before reaction because of a lack of sample. However Miché-Brendlé et

al.²⁴ performed Mössbauer analysis on as-prepared SM1 and SM2. The spectra (not shown here) highlight that the Fe(III) are only in structural position and there are no other ferric species.

The sample SM1 after reaction was first studied using a large velocity of ± 12 mm/s (spectrum available in SI), which does not give evidence for the presence of magnetic components. As illustrated in Figure 2, the low velocity scale Mössbauer spectrum consists of a prevailing central quadrupolar doublet and a smaller quadrupolar doublet slightly shifted to higher energy (right). The first component has to be decomposed into at least three quadrupolar components attributed to Fe(III) species components while the second minor doublet is assigned to Fe(II) ions ($IS = 0.94$ mm/s). The corresponding hyperfine parameter values are listed in SI. Therefore hydrogen reacted with the clay and reduced a part of Fe(III) (5 wt% of total Fe content). For SM2 sample, after reaction, there are only Fe(III) quadrupolar components (decomposed into at least 3 quadrupolar doublets) and one Fe(II) component ($IS = 0.93$ mm/s) with 6 wt% of total Fe content as concentration. Therefore, hydrogen gas reacts with the synthetic montmorillonites and the initial amount of structural Fe(III) does not influence the amount of produced Fe(II).

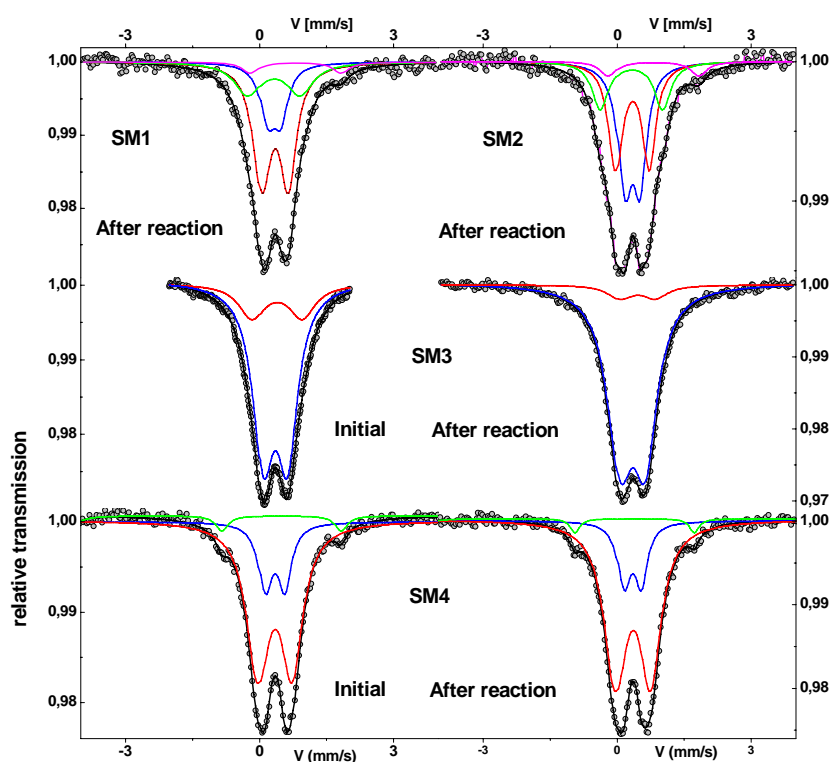


Figure 2: 77K Mössbauer spectra of SM1 and SM2 samples (upper part of the figure) after reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 31 days experiment. 77K Mössbauer spectra of SM3 and SM4 samples (lower part of the figure) before (left pictures) and after (right pictures) reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 42 days experiment. The corresponding values of the isomer shift, linewidth and quadrupolar splitting estimated from the fitting model applied to the spectra are reported in SI. The corresponding spectra recorded at larger velocity (± 12 mm/s) are also reported in SI.

Regarding sample SM3, which has the same Fe(III) content as SM1 sample but does not come from the same batch, a magnetic component with broadened lines with a relative absorption area smaller than 5% could be observed and attributed to the presence of some particles of Fe oxides close to hematite. This indicates that Fe(III) ions are not only in structural position in this synthetic montmorillonite. As illustrated in Figure 2, the Mössbauer spectrum of SM3 before reaction recorded at low velocity scale exhibits an asymmetrical quadrupolar doublet with broadened lines which could be described by different fitting models. The simplest one involving two quadrupolar components is presented in Figure 2 while the corresponding hyperfine parameter values are listed in SI. Since they are rather indicative, one clearly concludes to the exclusive presence of Fe³⁺ ions by considering the values of isomer shift ranged from 0.45 mm/s and 0.52 mm/s and consequently no Fe²⁺ ions occur within the limit of the spectral resolution (<1 at.%). The broadened lines are consistent with different atomic surroundings of the Fe nuclear probe. After reaction, no modifications occur and it could be explained by the presence of Fe oxides such as hematite which could prevent the reduction of structural Fe(III). Indeed hematite reduction by hydrogen gas occurs at temperature higher than 300°C²⁵. In the same way, SM4 spectra before and after reaction with hydrogen gas are very similar. In the initial spectrum, the component also present in lower proportion corresponds unambiguously to poor crystalline WF (weak ferromagnetic) hematite (IS = 0.51 mm/s, 2ε = -0.21 mm/s and B_{hf} = 51.8T, sextuplet visible in larger velocity spectrum in SI) as also seen in the spectrum after reaction.

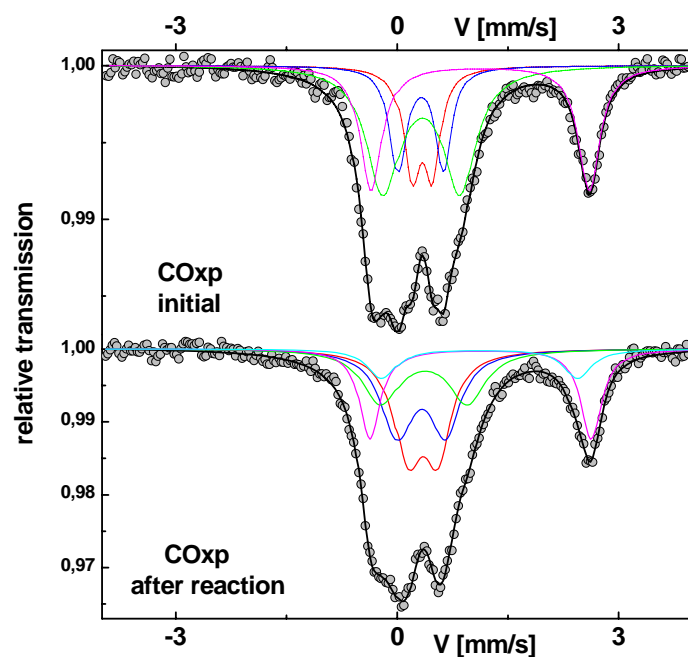


Figure 3: 77K Mössbauer spectra of purified COx before (left picture) and after (right picture) reaction with hydrogen gas at 90°C under 0.46 bar and 42 days experiment. The corresponding values of the isomer shift, linewidth and quadrupolar splitting estimated from the fitting model applied to the spectra are reported in SI.

For purified COx sample, the Mössbauer spectrum, which is illustrated in Figure 3, behaves as that of a mixed high spin state Fe(II) and Fe(III) system and was only recorded at low velocity. The uniformity of the baseline allows concluding that species with magnetic blocked

state does not occur, therefore it was not necessary to record spectrum at larger velocity. According to the hyperfine structure, the fitting procedure does involve at least three Fe(III) components and one Fe(II) component with 73 % and 27 % for relative absorption area, respectively. After reaction, a broadening of the right line is noted at the left wing: such a change in the hyperfine structure can be modelled by adding a second ferrous component while the total spectrum results from Fe(II) and Fe(III) components the proportions of which are estimated at 72% and 28% respectively. Hydrogen does not have a significant impact on this sample since it reduces only 1% of ferric ions but it may change the structure due to one more Fe(II) component.

Regarding the raw COx sample, we do not notice any significant reduction (Mössbauer spectra not shown here). This is a complex system and there are no impacts in our experimental conditions. Indeed, the presence of different minerals as pyrite or calcite could prevent the reduction of clay structural Fe(III).

To conclude on the reduction, hydrogen does reduce structural Fe(III) but in smaller proportion than those claimed in the literature^(6d, 8). Reduction is difficult to achieve for temperatures lower than 350°C. Experiments performed at 120°C show also no reduction. The temperature could be increased above 250°C but at this temperature, the clay structure could be modified.

Environment relevance

In this work, we used temperature conditions very close to those expected in the geological storage (90°C). The gas chromatography analyses allowed to measure a non negligible adsorption of H₂(g) on natural clayrock (COx) investigated for such repository. It is concluded that more than 18 m³ of H₂(g) per m³ of raw COx could be adsorbed and this process could reduce the risk of cracking in the geological layer. Regarding the potential redox modification of the Callovo-Oxfordian by H₂(g), in the repository condition, no significant reduction is observed. Therefore this clayrock seems to be geochemically stable against the presence of H₂(g) at 90°C and low partial pressure.

Acknowledgments

ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, Châtenay-Malabry) is gratefully acknowledged for funding the project and the laboratory infrastructure. The authors well acknowledge Pr. Jocelyne Miéhé-Brendlé from Institut des Sciences des Matériaux (Mulhouse) for supplying the synthetic montmorillonites and Dr. Christophe Tournassat from BRGM for supplying the purified clay fraction of the COx clayrock. Dr. Claudia Mondelli from ILL is also acknowledged for H₂ pycnometry experiments performed at Institute Laue Langevin (Grenoble). Joël Corman and Christian Cler from ANTELIA (Lyon) are gratefully acknowledged for their contribution and support to the construction and installation of the head space sampling lines. Roland Plaetevoet and Christophe Meillat from Perkin Elmer (Lyon) are acknowledged for their technical support during the installation and testing of the GC. The authors would also like to acknowledge Dr. Roland Hellmann, CNRS, for contributing to the construction of the GC laboratory.

Supporting Information Available

The scheme of the experimental set-up, the summary of adsorption experiments (experimental conditions and adsorption values) and the details of the Mössbauer spectra (IS, QS and Γ) are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

1. Landais, P., Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in a clay formation. *Journal of Geochemical Exploration* **2006**, 88 (1-3), 32-36.
2. ANDRA, Phenomenological evolution of the geological repository. available on www.andra.fr, 239 p. **2005**.
3. Gaucher, E.; Robelin, C.; Matray, J. M.; Negral, G.; Gros, Y.; Heitz, J. F.; Vinsot, A.; Rebours, H.; Cassagnabere, A.; Bouchet, A., ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth* **2004**, 29 (1), 55-77.
4. Truche, L.; Berger, G.; Destigneville, C.; Guillaume, D.; Giffaut, E., Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 degrees C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, 74 (10), 2894-2914.
5. Sigg, L., *Redox : Fundamentals, Processes and Applications*. Springer: 1999; p 248.
6. (a) Drits, V. A.; Manceau, A., A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* **2000**, 48 (2), 185-195; (b) Komadel, P.; Lear, P. R.; Stucki, J. W., Reduction and reoxidation of Nontronite - Extent of reduction and reaction-rates. *Clays and Clay Minerals* **1990**, 38 (2), 203-208; (c) Komadel, P.; Madejová, J.; Stucki, J. W., Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science* **2006**, 34 (1-4), 88-94; (d) Lear, P. R.; Stucki, J., Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and clay minerals* **1985**, 33, 539-545.
7. Stucki, J. W.; Bailey, G. W.; Gan, H., Oxidation-reduction mechanisms in iron-bearing phyllosilicates. *Applied Clay Science* **1996**, 10 (6), 417-430.
8. Jozwiak, W. K.; Kaczmarek, E.; Maniecki, T. P.; Ignaczak, W.; Maniukiewicz, W., Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 326 (1), 17-27.
9. Mansour, C.; Berger, G.; Fédoroff, M.; Lefèvre, G.; Pages, A.; Pavageau, E. M.; Catalette, H.; Zanna, S., Influence of temperature and reducing conditions on the sorption of sulfate on magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 352 (2), 476-482.
10. (a) Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y.; Prinz, D.; Dewhurst, D. N.; Raven, M. D.; Stanjek, H.; Krooss, B. M., Carbon dioxide storage potential of shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, 2 (3), 297-308; (b) Weniger, P.; Kalkreuth, W.; Busch, A.; Krooss, B. M., High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *Int. J. Coal Geol.* **2010**, 84 (3-4), 190-205; (c) Giesting, P.; Guggenheim, S.; Koster van Groos, A. F.; Bush, A., Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged Montmorillonite at Pressures to 640 bars: implications for CO_2 sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011** (submitted).
11. (a) Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R., Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (51), 16876-16883; (b) Latroche, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jung, S. H.; Férey, G., Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-10113. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45

- (48), 8227-8231; (c) Vitillo, J. G.; Regli, L.; Chavan, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Zecchina, A., Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (26), 8386-8396.
12. (a) Ramirez-Cuesta, A. J.; Mitchell, P. C. H., Hydrogen adsorption in a copper ZSM5 zeolite: An inelastic neutron scattering study. *Catalysis Today* **2007**, *120* (3-4), 368-373; (b) Vitillo, J. G.; Damin, A.; Zecchina, A.; Ricchiardi, G., Theoretical characterization of dihydrogen adducts with alkaline cations. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122* (11), 114311-10.
13. Marella, M.; Tomaselli, M., Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage. *Carbon* **2006**, *44* (8), 1404-1413.
14. Gil, A.; Trujillano, R.; Vicente, M. A.; Korili, S. A., Hydrogen adsorption by microporous materials based on alumina-pillared clays. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (20), 8611-8615.
15. Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (11), 3494-3495.
16. Reinholdt, M.; Miehe-Brendlé, J.; Delmotte, L.; Tuilier, M.-H.; le Dred, R.; Cortès, R.; Flank, A.-M., Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, (11), 2831-2841.
17. Tournassat, C.; Gailhanou, H.; Crouzet, C.; Braibant, G.; Gautier, A.; Gaucher, E. C., Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Sci Soc Am J* **2009**, *73* (3), 928-942.
18. Didier, M.; Bardelli, F.; Vitillo, J. G.; Brendle, J.; Faust, A.-C.; Charlet, L.; Giffaut, E., High pressure hydrogen sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock. *Applied Clay Science* **2012** (submitted).
19. Géhin, A.; Grenèche, J. M.; Tournassat, C.; Brendlé, J.; Rancourt, D. G.; Charlet, L., Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71* (4), 863-876.
20. Borgnino, L.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P., Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *341* (1-3), 46-52.
21. Huang, H.; Zhang, W.; Liu, D.; Liu, B.; Chen, G.; Zhong, C., Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66* (23), 6297-6305.
22. Macht, F.; Eusterhues, K.; Pronk, G. J.; Totsche, K. U., Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science* **2011**, *53* (1), 20-26.
23. Truche, L.; Berger, G.; Destigneville, C.; Guillaume, D.; Giffaut, E., Redox reactions induced by hydrogen in nuclear waste repository: An experimental study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (13), A1348-A1348.
24. Miehe-Brendlé, J.; Faust, A.-C.; Vidal, L.; Gehin, A.; Charlet, L.; Grenèche, J. M.; Tournassat, C.; Gaucher, E., Synthetic montmorillonite containing iron: preparation and characterization. 1st Annual Workshop, 6th EC FP-FUNMIG IP, November 28th - December 1st, 2005.
25. (a) Yanagisawa, K.; Yamasaki, N., Reduction of Hematite to Magnetite under Controlled Hydrothermal Conditions with Hydrogen Gas. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26* (2), 473-478; (b) Pang, J.-m.; Guo, P.-m.; Zhao, P.; Cao, C.-z.; Zhang, D.-w., Influence of Size of Hematite Powder on Its Reduction Kinetics by H₂ at Low Temperature. *Journal of Iron and Steel Research, International* **2009**, *16* (5), 07-11.

5.3.3. Essais de sorption à 25°C

Des essais complémentaires à $T = 25^{\circ}\text{C}$ ont été développés pour estimer la réelle influence de la température sur la sorption du gaz. La technique d'analyse est identique à celle présentée dans l'article précédent et les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 5 ainsi que les résultats obtenus pour les deux expérimentations.

Tableau 5 : Conditions expérimentales et résultats de sorption de $\text{H}_2(\text{g})$ pour les essais réalisés à $T = 25^{\circ}\text{C}$ sur les échantillons secs.

Essai	Echantillon	Fe(III) (wt%)	m (g)	P_{H_2} (bar)	H_2 sorbé (wt%)	ΔH_2 sorbé (wt%)
1	COx EST40959	$\approx 2,4$	0,32	0,44	0,13	0,02
	COx purifié	3	0,31	0,43	0,06	0,01
	SM0	0	0,28	0,44	0,025	0,003
	SM1	3,2	0,27	0,45	< 0 (fuite réacteur)	/
2	COx EST40959	$\approx 2,4$	0,20	0,38	0,07	0,01
	COx purifié	3	0,37	0,37	0,040	0,007
	SM0	0	0,17	0,37	0,030	0,006
	SM1	3,2	0,38	0,37	< 0 (fuite réacteur)	/

Les essais de sorption à $T = 25^{\circ}\text{C}$ n'ont pu être réalisés sur l'échantillon SM2 par manque de poudre. Concernant l'échantillon SM1, une fuite a été détectée au niveau d'un raccord du réacteur ce qui a également empêché la mesure de la sorption de gaz. Néanmoins pour les autres échantillons, on peut remarquer dans un premier temps une assez bonne reproductibilité des mesures. On obtient une sorption de l'ordre de 0,05 wt% pour la fraction argileuse du COx et de 0,03 wt% pour la montmorillonite synthétique sans Fe(III). Pour le COx EST40959, les résultats sont plus mitigés. On obtient une sorption qui varie de 0,06 à 0,15 wt% avec la prise en compte des incertitudes. Cette différence peut en partie s'expliquer par le fait que la température au cours de la réaction n'est pas restée constante et a varié de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Par rapport aux résultats à 90 et 120°C , on peut observer une sorption plus faible à 25°C pour les échantillons SM0 et COx purifié, seul le COx EST40959 semble sorber plus d'hydrogène.

L'effet de la température n'est donc pas concluant et on ne peut extraire de réelle tendance sur la sorption de l'hydrogène gazeux sur les matériaux argileux étudiés. On peut néanmoins en déduire que la température n'a pas un réel effet sur la sorption dans notre gamme de température. Gil et al. ont estimé une sorption de 0,17 wt% de $\text{H}_2(\text{g})$ sur une montmorillonite intercalée par un polycation d'aluminium ($10 \text{ mmol}_{\text{Al}} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{g}_{\text{argile}}^{-1}$) (Gil et al., 2009). La température utilisée (-196°C) est nettement inférieure à celle de nos essais d'où une sorption plus importante. Néanmoins l'écart observé entre leurs quantités d'hydrogène adsorbé et les nôtres n'est pas très important, ce qui pourrait expliquer pourquoi la différence entre les teneurs sorbées entre 25 et 120°C est faible. De plus, il faut noter qu'à plus haute température les réactions géochimiques sont accélérées ce qui peut potentiellement augmenter la teneur sorbée en $\text{H}_2(\text{g})$. Il est donc difficile d'extraire un mécanisme de sorption de ces observations. La non-dépendance de la température dans notre gamme de température laisserait donc penser que le processus dominant correspondrait à de la chimisorption (liaisons de type covalentes avec la surface ou dans la structure). Le mécanisme réel doit certainement

être régi par les différents processus tels que la physisorption, la chimisorption et également la diffusion dans la matrice argileuse. Le chapitre 6 présente les mécanismes de sorption possibles ainsi que des premiers résultats d'essai de neutrons qui vont nous permettre de comprendre les interactions entre l'hydrogène gazeux et nos échantillons.

Les échantillons ont été analysés par spectrométrie Mössbauer en fin de réaction de manière à estimer la possible réduction du Fe(III) structural par l'hydrogène gazeux. Il s'est avéré qu'à 25°C, aucune réduction n'a été observée contrairement à 90 et 120°C sous $P_{H_2} = 0,45$ bar pour les montmorillonites synthétiques. La température accélère donc la cinétique de réduction du Fe(III) structural.

La sorption mesurée représente la teneur en hydrogène sorbée et la teneur en hydrogène qui a servi à réduire une partie du Fe(III) structural. D'après les résultats obtenus à 90°C sur la montmorillonite synthétique SM3, on obtient 0,013 mmol de Fe(II) qui a été formé et 0,127 mmol de H_2 sorbé. Pour SM4, 0,031 mmol de Fe(II) a été formé et 0,124 mmol de $H_2(g)$ s'est sorbé. La réduction du Fe(III) est donc difficile dans nos gammes de pression et température comme prédit dans la littérature (Jozwiak et al., 2007; Lear et Stucki, 1985), une faible proportion de H_2 sorbé va réagir avec le Fe(III) structural (de 9 à 20%). On pourrait penser qu'en augmentant la température, une plus grande proportion de H_2 sorbé va servir à la réduction du Fe(III) structural. Expérimentalement, cette remarque est assez difficile à confirmer étant donné qu'au-delà de 200°C, la structure de l'argile va commencer à se dégrader.

La réaction entre l'hydrogène gazeux et les matériaux argileux secs a permis de mettre en évidence une sorption du gaz allant jusqu'à 0,11 wt% pour une montmorillonite synthétique. La réduction d'une partie du Fe(III) structural a été observée pour les échantillons synthétiques mais aucune concernant les échantillons naturels de Callovo-Oxfordien. Pour estimer la réactivité de l'hydrogène gazeux dans le stockage géologique où le matériau est proche de la saturation totale, des essais ont été réalisés entre une suspension d'argile et l'hydrogène gazeux.

5.4. L'interaction hydrogène / suspension d'argile

5.4.1. Mode opératoire

L'objectif de ces essais est d'estimer l'évolution de la pression partielle d'hydrogène en contact avec une suspension d'argile et d'analyser la réduction des ions ferriques qui serait éventuellement favorisée en milieu saturé NaCl(aq). L'eau porale présente dans la couche géologique est complexe et contient de nombreux éléments tels que par exemple Na^+ et Cl^- qui sont majoritaires. Nous avons donc choisi d'utiliser une solution saline NaCl(aq) pour réaliser les essais en suspension. De plus, les montmorillonites synthétiques utilisées étant sodiques, Na^+ n'aura pas d'influence sur leur réactivité avec $H_2(g)$. L'évolution de la pression partielle résiduelle de $H_2(g)$ avec le temps nous donnera une indication sur son interaction possible avec une suspension de matériau argileux. Le réacteur d'un litre en titane est utilisé pour ces tests (à gauche sur la Figure 26). Au cours de cette expérimentation, une quantité bien définie d'échantillon placée dans une solution NaCl(aq) à 40 mM (concentration proche de celle dans l'eau porale) est mise en contact avec une phase gazeuse d'un mélange Ar/ H_2 (5%). La teneur en hydrogène restante en phase gazeuse est mesurée quotidiennement à l'aide

du chromatographe en phase gazeuse. Un autre type d'essai a été réalisé en utilisant cette fois de l'hydrogène gazeux pur avec une pression supérieure de manière à accélérer la cinétique de la réduction du Fe(III) structural.

Pour les différents essais, avant l'injection de H₂(g), cinq purges à l'Ar sont effectuées de manière à éliminer toute trace d'O₂(g). Une analyse GC après les différentes purges a permis de confirmer l'absence du gaz oxydant au sein du réacteur. Après avoir injecté soit le mélange Ar/H₂, soit H₂(g), la solution est mise sous agitation et le système évolue pendant environ 50 jours. Une fois l'expérimentation finie, le réacteur est démonté en boîte à gants de manière à conserver la suspension d'argile sous atmosphère inerte. La solution est ensuite centrifugée à l'aide d'une centrifugeuse (Beckman Avanti J-20) pendant 20 minutes à 20°C et 14 000 rpm (rotations par minute). Le surnageant est séparé de l'échantillon et ce dernier est séché en boîte à gants dans laquelle circule un débit de 20 m³.h⁻¹ de N₂(g). Une fois sec, l'échantillon argileux est broyé à l'aide d'un mortier en boîte à gants puis placé dans un porte échantillon pour analyse par spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe. Le Tableau 6 présente les conditions expérimentales pour les différents tests en solution réalisés.

Tableau 6 : Conditions expérimentales pour les essais en solution effectués à T = 90°C

Echantillons	SM0	SM3	COx purifié	COx EST40959	COx EST40959*	COx EST35058
m (g)	0,90	0,90	0,78	0,9	0,9	0,902
P _{H2} (bar)	0,095	0,105	0,1	0,102	5,16	5
T (°C)	90	90	90	90	90	27
NaCl (mM)	1	29,3	1	40	40	41
V (L)	0,2	0,2	0,25	0,2	0,2	0,2
durée (j)	49	47	49	45	64	38

* : essai répété une fois

Afin de tester le système vis-à-vis de l'hydrogène, un essai à vide a été réalisé ainsi qu'un essai avec une solution de NaCl(aq) (V = 200 mL) sans échantillon dans les mêmes conditions de pression et de température. Ceci va nous indiquer les possibles fuites de H₂(g) du réacteur et la quantité d'hydrogène qui interagit avec la solution saline.

5.4.2. Evolution de la pression partielle d'hydrogène avec la durée de réaction

Dans la Figure 27 sont présentés les résultats des différentes expériences réalisées avec P_{H2} proche de 0,1 bar.

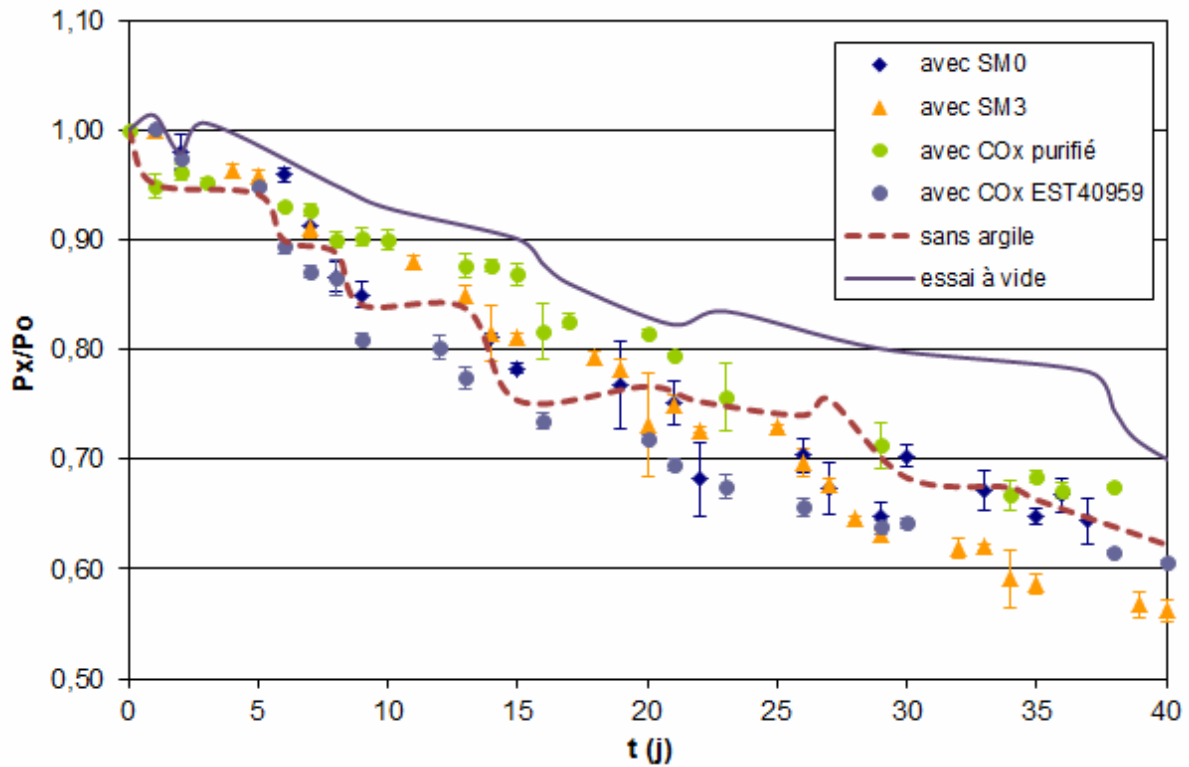


Figure 27 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène en fonction du temps pour les différents échantillons étudiés mis dans une solution NaCl(aq) (40 mM). Un essai à vide (courbe violette) et un essai sans argile (courbe en pointillé) ont été réalisés pour estimer l'effet du système {réacteur + solution NaCl(aq)} sur la sorption.

Le rapport P_x/P_0 est calculé d'après la loi de gaz parfaits $PV = nRT$. On obtient l'expression suivante entre l'instant initial t_0 et l'instant x avec R et T constants :

$$\frac{P_x}{P_0} = \frac{\frac{n_x}{V_x}}{\frac{n_0}{V_0}} \quad (51)$$

avec n_x : nombre de moles de $H_2(g)$ à l'instant x

n_0 : nombre de moles de $H_2(g)$ à l'instant initial

V_0 : volume de gaz à l'instant initial t_0 (m^3)

V_x : volume de gaz restant après x jours (m^3)

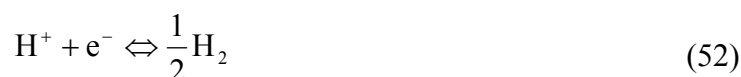
D'après la Figure 27, le test à vide présente une diminution de la pression partielle avec le temps moins importante que les autres essais. Ce test met en évidence les possibles interactions entre le réacteur en titane et l'hydrogène gazeux et également les fuites de gaz non détectées (< 500 ppm/v). En effet, le titane peut réagir avec l'hydrogène dans nos conditions de réaction (Senkov et Froes, 1999). Concernant l'essai sans argile avec une solution NaCl(aq) (40 mM), la décroissance est plus marquée et est semblable à celle des argiles aux incertitudes de mesures près.

D'après les données de Crozier et Yamamoto, on peut calculer la valeur du coefficient de Bunsen β pour l'hydrogène gazeux à 90°C et dans une solution saline (Crozier et Yamamoto, 1974). Ce coefficient correspond au volume de gaz dissous à l'équilibre par unité de volume de liquide à une température donnée et sous la pression atmosphérique. On obtient pour une solution de NaCl(aq) à 40 mM : $\beta = 0,017 \text{ mL/mL H}_2\text{O}$ soit 0,11 mmol de H_2 dissous à $T = 90^\circ\text{C}$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. La teneur en hydrogène susceptible de se dissoudre dans la solution est faible comparée à la quantité initiale d'hydrogène ajoutée (proche de 3 mmol). En se basant sur l'essai sans argile, la teneur en hydrogène qui réagit avec le système {réacteur + solution NaCl(aq)} est d'environ 0,30 mmol, valeur un peu supérieure mais qui reste du même ordre de grandeur. L'écart entre les essais à vide et sans argile provient donc en grande partie de la dissolution de $\text{H}_2(\text{g})$ dans la solution saline. Le reste de cette différence peut provenir de l'interaction entre l'hydrogène et des éléments dans la solution tel que du graphite qui provient de l'érosion des bagues du système d'agitation. En effet, un dépôt noir de graphite a été observé en solution après essai. Les composés carbonés ont été étudiés depuis les années 80 en tant que matériau de stockage de l'hydrogène (Dericbourg, 1976; Kadono et al., 2003; Patchkovskii et al., 2005) (cf Chapitre 6) et l'on sait que les nanotubes de carbone, par exemple, peuvent sorber jusqu'à 10 % massique en $\text{H}_2(\text{g})$ (Ye et al., 1999).

Concernant l'échantillon SM3, après 25 jours d'essai, la décroissance semble plus importante que les essais à « blanc » et on peut envisager une réaction entre $\text{H}_2(\text{g})$ et l'échantillon. Pour l'échantillon de COx, l'évolution de la pression partielle présente jusqu'à 30 jours d'essai une décroissance plus importante que les autres tests, ce qui laisse également supposer une interaction entre le matériau et le gaz. Par contre au-delà, la pression partielle tend vers une constante et devient proche du test sans argile. Pour les échantillons de COx purifié et SM0, l'évolution de la pression résiduelle est proche de celle pour l'essai sans argile.

Malgré les fuites observées, on peut déduire de ces tests une valeur maximale d'hydrogène sorbé pour les échantillons dont le rapport des pressions partielles P_x/P_0 est inférieur à celui de l'essai sans argile. Cette valeur est calculée par la différence entre la valeur la plus faible de P_x/P_0 pour l'échantillon donné et la valeur P_x/P_0 de l'essai sans argile au temps t correspondant. Pour l'échantillon SM0, on obtient 0,06 wt% de H_2 sorbé, pour SM3 : 0,054 wt% et pour COx EST40959 : 0,057 wt%. Ces valeurs sont bien évidemment des approximations mais on peut néanmoins noter qu'elles sont du même ordre de grandeur de celles obtenues pour les essais réalisés en sec.

Le suivi du potentiel d'oxydo-réduction de la solution avec l'échantillon de COx (Figure 28) nous donne un potentiel, mesuré par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag ($E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} = 0,205\text{V}$ à 50°C (Stumm et Morgan, 1996)), qui varie de -74 à -46 mV soit un E_{H} compris entre -0,29 et -0,26 V avec un pH proche de 8 à $T = 90^\circ\text{C}$. D'après l'équation de Nernst (42) et en se basant sur la demi-équation (52), on peut calculer un potentiel d'oxydo-réduction théorique.



On obtient $E_{\text{th}} = -0,61 \text{ V}$ qui est légèrement inférieur à nos valeurs expérimentales. L'argilite du Callovo-Oxfordien va également imposer son potentiel. Ceci s'explique par le fait que l'électrode est en contact direct avec la solution qui contient une faible quantité d'hydrogène dissous contrairement au montage de l'électrode à hydrogène qui est en contact direct avec de l'hydrogène gazeux et une suspension d'échantillon de COx. Cependant on ne peut confirmer

cette hypothèse sachant que le potentiel du COx est complexe à déterminer précisément sachant que le système peut évoluer dans le temps.

Aucun suivi de potentiel E_H n'a été effectué pour l'essai avec la montmorillonite SM3 du fait d'un dérèglement de l'électrode au cours de l'expérimentation.

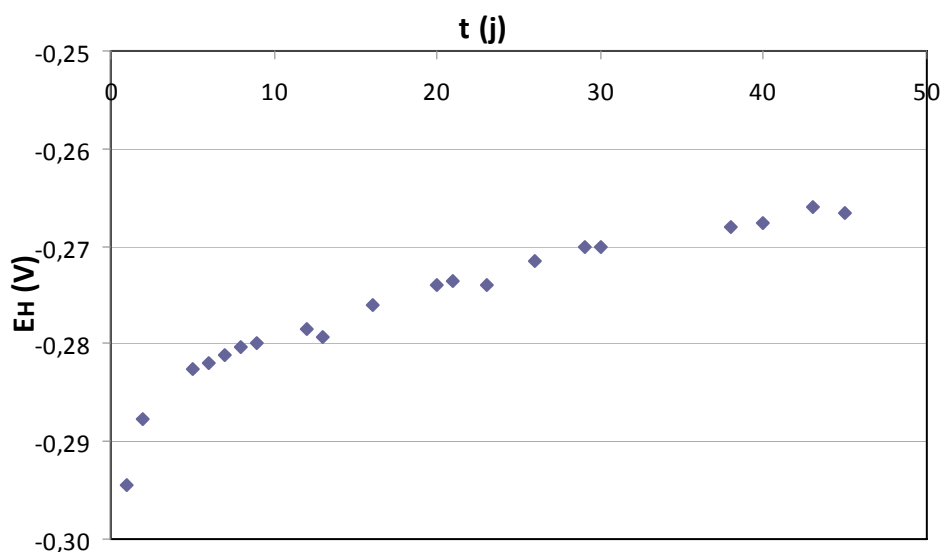


Figure 28 : Evolution de E_H (V) en fonction du temps pour l'essai avec la suspension de COx et $H_2(g)$ à $P_{H_2} = 0,102$ bar.

Avec ces essais en solution, on a pu estimer une teneur en hydrogène sorbé proche de celle calculée pour les essais en sec, mais globalement ce test en solution n'est pas très concluant. Les matériaux étudiés doivent probablement réagir avec le gaz mais le dispositif expérimental ne permet pas de le mettre en évidence. En outre, mis à part des fuites possibles au niveau des raccords ou des systèmes de fermeture du réacteur, le matériau du réacteur en lui-même peut réagir avec $H_2(g)$. En effet le titane peut potentiellement réagir avec l'hydrogène (Senkov et Froes, 1999) et l'interaction sera d'autant plus importante sachant que celui-ci se dégrade au fur et à mesure des essais.

De manière à estimer les possibles interactions entre l'hydrogène gazeux et les échantillons argileux, ces derniers ont été analysés par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe après réaction.

5.4.3. Etude de la réduction du Fe(III) structural

Des analyses Mössbauer ont été réalisées sur les échantillons SM3, COx EST40959 et COx EST35058 après réaction en suspension avec $H_2(g)$ (Tableau 6). Le spectre du COx EST40959 après réaction est présenté en annexe du Chapitre 5. La figure suivante présente les spectres Mössbauer de l'échantillon SM3 avant et après réaction en suspension et le Tableau 7 résume les paramètres hyperfins des deux spectres présentés ci-dessous :

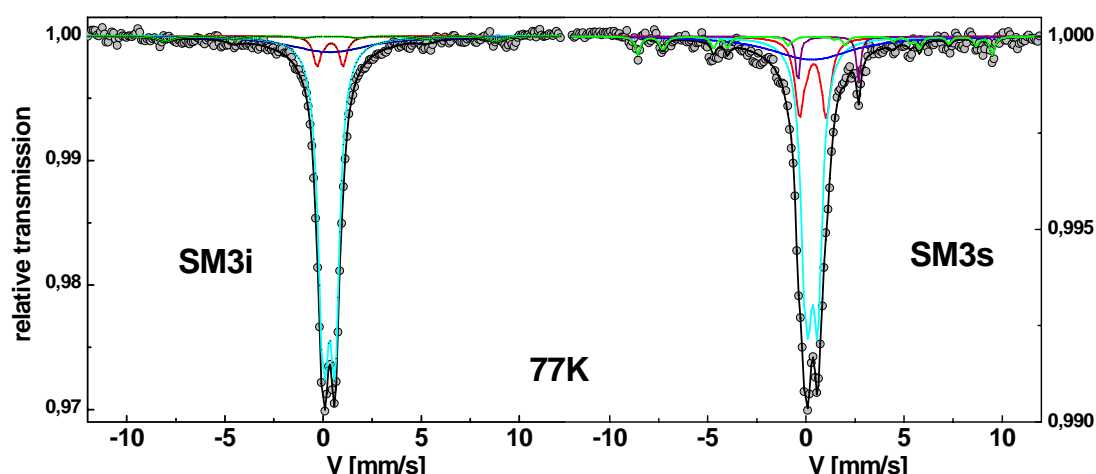


Figure 29: Spectres ^{57}Fe Mössbauer à 77K de l'échantillon SM3 avant réaction (à gauche) et après réaction (à droite) en suspension dans NaCl(aq) à 40 mM sous une pression $P_{\text{H}_2} = 0,1$ bar pendant 47 jours. Les correspondances des différents doublets de couleur sont expliquées dans la suite du texte.

Tableau 7 : Données Mössbauer pour SM3 avant et après réaction en suspension avec $\text{H}_2(\text{g})$ (δ : déplacement isomérique, Γ : largeur à mi-hauteur, ΔE_Q : éclatement quadripolaire)

Echantillon	δ (mm.s^{-1}) ± 0.01	Γ (mm.s^{-1}) ± 0.02	ΔE_Q (mm.s^{-1}) ± 0.02	Composant	% ± 2	Correspondance couleur
SM3 avant réaction	0,44	0,58	0,54	Fe(III)	74	Vert
	0,51	6,00	0,00	Fe(III)	21	Bleu
	0,50	0,42	1,27	Fe(III)	5	Rouge
SM3 après réaction	0,52	0,58	1,26	Fe(III)	16	Rouge
	0,46	0,57	0,52	Fe(III)	51	Bleu
	1,30	0,26	3,01	Fe(II)	4	Rose
	0,46	5	/	Fe(III)	22+7	Vert + Bleu clair

Le spectre avant réaction présente trois composantes, le doublet central peut être décrit en deux composantes (vert et rouge) qui correspondent à des espèces ferriques. Un singulet assez étalé (bleu) représente la déformation de la ligne de base et indique la faible présence d'espèces paramagnétiques telles que l'hématite au sein de l'échantillon. Ces espèces magnétiques n'ont pas été détectées par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique à balayage (MEB) (cf Chapitre 4). L'inconvénient de la microscopie électronique à balayage est que l'on analyse une partie localisée de l'échantillon. La diffraction des rayons X est une technique très précise quant à la détermination des phases avec une teneur supérieure à 5%. Pour des phases présentes en faible proportion, comme c'est le cas ici, il se peut qu'on ne les détecte pas. L'avantage de la spectrométrie Mössbauer est qu'elle estime la quantité de fer totale présente dans l'échantillon et dans l'hématite la proportion en fer est importante d'où une quantification possible via cette technique.

Le spectre de SM3 après réaction présente un doublet central qui est décrit par deux composantes (bleu et rouge) que l'on attribue à du Fe(III) ($\delta = 0,46$ et $0,52 \text{ mm.s}^{-1}$). Un singulet (vert) ($\text{IS} = 0,46 \text{ mm.s}^{-1}$) permet également de traduire la déformation de la ligne de base vraisemblablement liée à la présence d'espèces superparamagnétiques telles que des oxydes de fer et quelques sextuplets d'oxydes de fer (bleu turquoise) liés à des particules un peu plus grosses comme l'hématite. Un doublet (rose) avec un écart plus important ($\text{IS} = 1,30 \text{ mm.s}^{-1}$) de proportion environ 4% est attribué à un site ferreux. La présence de ce doublet indique bien un phénomène de réduction par l'hydrogène gazeux. Pour rappel, dans l'article sur les essais en sec (5.3), aucune réduction n'avait été observée sur l'échantillon de montmorillonite synthétique présentant de l'hématite. En effet, cette espèce paramagnétique ne réagissait pas avec l'hydrogène en présence de la matrice argileuse et empêchait donc une réduction du fer structural. La réduction observée en solution malgré la présence d'hématite met en évidence un transfert d'électrons favorisé en suspension.

Concernant la réaction en suspension entre le COx et $\text{H}_2(\text{g})$ avec $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$ à $T = 27^\circ\text{C}$, aucune réduction n'a été observée après 38 jours d'essai, de même que pour l'essai avec $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ bar}$ à $T = 90^\circ\text{C}$ après 45 jours. Ces résultats sont à comparer avec les essais réalisés en suspension à $T = 90^\circ\text{C}$ et $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$, pour lequel une réduction a été observée (voir paragraphe suivant). Ceci nous indique l'effet des conditions expérimentales sur la réduction des ions ferriques Fe^{3+} structuraux. Pour une température équivalente et une pression supérieure, une réduction d'une partie du Fe(III) structural est observée. La teneur initiale en agent réducteur joue donc un rôle important. Ensuite pour une pression partielle similaire et à des températures différentes, une réduction a lieu pour la température la plus élevée. La température va donc bien accélérer la réaction d'oxydo-réduction. Enfin un essai a été réalisé en milieu sec avec un échantillon de COx EST35058 et $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$ à 90°C et aucune réduction n'a été détectée. La température, la pression et la présence d'eau sont donc trois paramètres importants qui vont contrôler la réduction du Fe(III) structural au sein du Callovo-Oxfordien.

Les résultats concernant la réaction entre la suspension de COx EST40959 et l'hydrogène gazeux avec $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ bar}$ ainsi que la discussion sur le mécanisme de réduction en sec et en suspension sont présentés dans l'article *Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry* dans le paragraphe 5.5.

La spectrométrie Mössbauer est donc une méthode puissante qui permet entre autres la détermination des différentes composantes en Fe présentes dans l'échantillon étudié. Cette technique permet d'estimer assez rapidement si une réaction de réduction a eu lieu et dans quelle proportion. Dans le paragraphe suivant, différents matériaux en plus de l'argilite du COx sont étudiés avec cette technique spectrométrique et des réductions du Fe(III) structural utilisant différents agents réducteurs sont développées afin d'évaluer l'impact du réactant sur l'état du Fe réduit.

5.5. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Cette partie fait l'objet d'un article « Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry ».

5.5.1. Résumé

Le fer est un élément présent sous de nombreuses formes sur Terre, il peut se trouver aussi bien dans des structures minérales que sorbé sur la surface des minéraux étudiés. Les espèces contenant du fer sont également très sensibles aux conditions oxydo-réductrices environnantes. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe est une technique puissante pour estimer l'état d'oxydation de ces composés ferreux/ferriques. Dans cet article sont présentées des phases solides pures avec du Fe structural (par exemple la lepidocrocite, la rouille verte, la pyrite...) et des montmorillonites avec du Fe structural ou sorbé dans l'interfoliaire et adsorbé sur les côtés des particules. Tous ces échantillons ont été étudiés via la technique de spectrométrie Mössbauer afin d'établir un diagramme $\Delta E_Q = f(\delta)$. Ce diagramme met en évidence deux zones, une correspondant au Fe(II) (HS) (Haut Spin) et une zone avec les paramètres hyperfins du Fe(III) (HS) et Fe(II) (BS) (Bas Spin). L'analyse Mössbauer nous permet d'obtenir l'état d'oxydation du Fe présent dans un échantillon mais on ne peut différencier si le fer est en position structurale dans la montmorillonite ou s'il est adsorbé dans l'espace interfoliaire ou sur les côtés.

Les échantillons de montmorillonites synthétiques avec du Fe(III) structural ont été ensuite réduits suivant trois méthodes de réduction: avec du dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{aq})$ à 52 mM et avec un gaz réducteur, $\text{H}_2(\text{g})$, en conditions sèches et en suspension. L'étude Mössbauer de ces matériaux argileux après réduction donne trois domaines de paramètres hyperfins ΔE_Q et δ : un domaine avec Fe(III) (HS) qui met en avant que la réduction est incomplète quel que soit l'agent réducteur utilisé, un domaine Fe(II) (HS) pour la réduction avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{aq})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ en suspension et on obtient un 3^e domaine compris entre les deux précédents qui correspond aux paramètres hyperfins après réduction avec $\text{H}_2(\text{g})$ en conditions sèches. L'élément fer obtenu peut être un mélange entre Fe(II) et Fe(III) avec un électron délocalisé comme pour la magnétite, ce qui implique une réduction partielle, ou alors on peut avoir l'atome de fer qui présente les deux états de spin (HS et BS). Cette dernière hypothèse semble moins évidente d'autant plus que la transition de spin n'a pas réellement été mise en évidence à l'heure actuelle. Le mécanisme de réduction met en avant un transfert d'électron et de proton qui est favorisé en milieu aqueux. En conditions sèches, le transfert électronique est probablement assuré par l'eau de structure, présente en faible proportion d'où une réduction partielle.

Enfin une étude Mössbauer a été menée sur un échantillon naturel d'argilite du Callovo-Oxfordien afin d'estimer la difficulté de créer un modèle qui représente au mieux la roche étudiée. La spectrométrie Mössbauer implique d'avoir une idée assez précise de la composition de notre matériau pour trouver le meilleur ajustement. Ensuite cet échantillon a été réduit via les trois méthodes précédemment citées et les paramètres hyperfins correspondants appartiennent bien aux domaines Fe(III) (HS) et Fe(II) (HS) après réduction. On peut noter qu'aucune réduction n'a eu lieu avec $\text{H}_2(\text{g})$ en milieu sec du fait de la complexité du matériau.

Cette étude met en avant les avantages de la spectrométrie du ^{57}Fe Mössbauer qui nous permet d'obtenir l'état d'oxydation du fer présent dans notre échantillon ainsi que l'avancement d'une réduction ou oxydation de notre système. Cependant cette technique ne permet pas de définir la position du Fe au sein de l'échantillon.

5.5.2. Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry (Article 3)

Abiotic reduction of Fe-claystone.

Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry

Mathilde Didier^{a,b,c*}, Antoine Géhin^b, Jean-Marc Grenèche^d, Laurent Charlet^b and Eric Giffaut^a

^a ANDRA, National Radioactive Waste Management Agency, Science Department, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

^b ISTerre, Université de Grenoble 1, CNRS, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^c CEA/LITEN/DTNM/LCSN, Laboratory of Chemistry and Nanomaterials Safety, 38054 Grenoble Cedex, France

^d LUNAM Université du Maine, Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, 72085 Le Mans, France

*Corresponding author:

Mathilde Didier (mathilde.didier@ujf-grenoble.fr)

ISTerre, Université de Grenoble 1, BP 53

38041 GRENOBLE Cedex 9 FRANCE

Tel: +33 476 635 192

Fax: +33 476 635 252

Abstract

Reduction methods using hydrogen gas or sodium dithionite as reductive agent were tested on synthetic montmorillonites with various Fe(III) content. The reduced samples were systematically studied with ^{57}Fe transmission Mössbauer spectrometry. Reduction with $\text{H}_2(\text{g})$ in dried condition gives hyperfine parameters located between those for Fe(III) and Fe(II) while reduction in water suspension with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{aq})$ and $\text{H}_2(\text{g})$ gives standard Fe(II) hyperfine parameters. The former results highlight an incomplete reduction and the possibility to have a Fe(III)-Fe(II) system with one-electron sharing. A natural clayrock sample, the Callovo-Oxfordian (COx), was also considered and its reduction was evaluated thanks to the above results. A hyperfine parameter data base was developed for a variety of Fe components based on an extensive literature review. However even this data base was not enough to fully identify the exact nature of COx reactive species. This study confirms that Mössbauer spectrometry is a powerful and appropriate method to determine the oxidation state of Fe in sedimentary rocks, and thus their oxidation capacity or resilience to e.g. ward oxygen input in underground construction work (tunnels, drilling...).

Introduction

Iron exists in various forms on the Earth and controls to a large extent electron cycle in surficial environments^{1 2}. Iron is crucial to life, as it is a micro nutrient essential to marine plankton growth and mammalian hemoglobin hem system. Iron cycle includes transfers between atmosphere, surface water, ocean and crust. Iron species present in a given compartment depend on the aqueous chemistry of this compartment. For example, Fe(III) is the iron thermodynamically stable oxidation state, with Fe(OH)₃ the predominant species in seawater and oxic neutral pH water, while in many anoxic groundwater (eutrophic lakes and ocean basins) and in engineered system (reactive barriers and radioactive waste repository sites³) aqueous Fe²⁺ as well as Fe(II)-bearing mineral species are often the predominant species. Iron exists in mineral form primarily in the oxidation states Fe(II) and/or Fe(III), as iron (oxyhydr)oxide, sulphides, carbonates, phosphates and silicate minerals. Iron may be present as structural species in octahedral (Oh) or tetrahedral (Td) coordination, e.g. in smectite and illite⁴ (predominantly Fe^{III} Oh), magnetite (Fe^{II} Oh and Fe^{III} Oh and Td), Fe(OH)₂ or pyrite FeS₂ (respectively Fe^{II} Oh and Fe^{II} Td), or as sorbed species, on edge or in the interlayer space of clay minerals (mostly on Fe^{II} and Fe^{III})^{5 6}. The properties of structural or sorbed iron are very different and the two types of species need to be distinguished.

Fe species depend strongly on redox conditions and Fe(III) species may be reduced by a variety of reducing agents. One of these agents, hydrogen gas, is produced either by steel corrosion in anoxic condition or micro-organisms processes in the case of the underground nuclear waste repository. This gas can then reduce part of the structural Fe(III) present in the surrounding geological formation⁷. However, since H₂(g) is not easy to handle, sodium dithionite (Na₂S₂O₄) has been extensively used to investigate the reduction of, e.g., clay structural Fe(III)⁸.

Although synchrotron-based spectroscopic techniques (e.g. XANES and EELS) have been used to follow Fe redox chemistry, lab-based ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry remains an easy access well adapted method, for this purpose⁹. The technique was born in 1958 after the discovery by R. Mössbauer¹⁰ of the resonant absorption of gamma radiation recoilless nuclei in a crystal. This non destructive spectrometry provides relevant information on the structural and local magnetic properties of a material. The analysis of a Mössbauer spectrum gives hyperfine parameters, which correspond to disturbances linked to the electric and magnetic fields created by electrons surrounding the probe nuclei. The hyperfine parameters are the isomer shift (δ in mm/s) coming from the electric monopole interaction, the quadrupole splitting (ΔE_Q in mm/s) corresponding to the electric quadrupole interaction, the hyperfine field (B_{hf} in T) originating from the dipolar magnetic interaction. The full width at half maximum (Γ in mm/s)¹¹ is characteristic of the homogeneity of each Fe neighbouring. The gamma radiation source consists of ⁵⁷Co which is a radioactive parent of ⁵⁷Fe. Modeling of the experimental spectrum leads to the number of different Fe sites present in the investigated system and their respective oxidation states. A database with δ and ΔE_Q for specific Fe mineral species is available¹², but we will see that, even with this handbook, it is complicated to evaluate the real Fe species which occur in a given sample.

In this paper, we focus on clayrocks, and reference clays or (oxyhydr)oxides minerals present in such complex natural systems. An extensive literature review on Mössbauer data was done on references materials like ferrihydrite (Fe₃HO₈.4H₂O), a widespread hydrous ferric oxyhydroxide mineral at the Earth's surface, lepidocrocite (γ -FeOOH), green rust, Fe(OH)₂ and also pyrite FeS₂, as well as synthetic clay minerals¹³ with different amounts of structural Fe(III) or Fe(II) adsorbed on diverse positions (e.g. on the edge or in the interlayer space). The data, plotted in a ΔE_Q vs. δ diagram identifies domains for specific Fe(II) and

Fe(III) species and this is used in further studies to evaluate the presence of ferrous or ferric iron species in an unknown sample.

We performed different reduction on clay samples either with hydrogen gas in various experimental conditions (dry clay or suspension) or with sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). The hyperfine parameters characteristic of the reaction product were investigated via the ^{57}Fe Mössbauer spectrometry. All the spectra were recorded at 77K, despite the fact that we are aware that temperature could have an effect on the Mössbauer analyses. The Callovo-Oxfordian (COx) clayrock complex material investigated is the host geological formation chosen for nuclear waste repository in France where corrosion of the steel canister is expected to produce hydrogen gas¹⁴. The COx sample is mainly composed of clay minerals (interstratified illite/smectite) (50%), carbonate (25%), quartz (20%) and pyrite (1%). The reduction of COx sample by the above-mentioned methods will be compared, in order to evaluate the impact of various reducing agents on the hyperfine parameters. The investigation of clayrock is of importance to safety performance assessment since the physical and chemical properties of the COx could be changed upon reduction and this could enhance the migration of redox-sensitive radionuclides in the long term.

Experimental section

Materials

A Callovo-Oxfordian clayrock sample (COx) from the geological underground laboratory (core EST40959 obtained from drilling OHZ130 at -490 m under the surface level: coordinates 48° 29' 02" N, 5° 21' 27" E) was investigated. Two pure synthetic Na-montmorillonite samples used in this study, SM1 and SM2, were synthesized and characterized following the work of Reinholdt and collaborators⁴ and contain 3.2 wt% and 6.4 wt% of Fe(III) respectively. All synthetic minerals used in this study had been previously characterized by different techniques^{5, 7}.

Reduction with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and $\text{H}_2(\text{g})$

The Na-montmorillonite samples and the natural COx sample were reduced following three procedures. The first reduction was performed according to the Stucki et al. procedure¹⁵ using sodium dithionite as reductant. The reaction takes place under anaerobic condition (Glove-box Jacomex[®] filled with pure N_2 , $\text{O}_2 < 2$ ppm). The 11 mL of initial clay suspension (90 g.L^{-1}) is placed in a polypropylene flask of $V = 250 \text{ mL}$ with $m = 1 \text{ g}$ of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and $V = 99 \text{ mL}$ of a citrate-bicarbonate buffer solution prepared with $V = 88 \text{ mL}$ of $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ (1M) and $V = 11 \text{ mL}$ of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.3 M). In this experimental procedure, the sodium dithionite reductant is present in excess compared to the amount of Fe(III) present in the solid. The system is stirred at $T = 80^\circ\text{C}$ for one hour and allowed to cool for an additional two hours. After a 20 minute centrifugation at room temperature and $v = 14000 \text{ rpm}$ (rotations per minute) (Beckman Avanti J-20), four washing cycles were performed using a $\text{NaCl}(\text{aq})$ (1M) solution in order to remove the remaining dithionite as well as any exchangeable Fe(II). Finally the solid sample was dried in the N_2 atmosphere of the glove box. The two Na-montmorillonites, with 3.2 and 6.4 wt% structural Fe(III), as well as the COx sample were reduced following the same procedure.

The other reactant used was hydrogen gas ($\text{H}_2(\text{g})$). The reduction of structural Fe(III) by $\text{H}_2(\text{g})$ is thermodynamically possible but requires fairly harsh reaction conditions¹⁶. The reduction by hydrogen gas of a clay suspension was compared to the reduction by $\text{H}_2(\text{g})$ of dried clay samples, already reported by Didier et al.⁷. The initial clay suspension (4.5 g.L^{-1}) is prepared

with $V = 200$ mL of NaCl(aq) (40mM) and $m = 0.9$ g of clay sample. This suspension is placed in a high pressure (67 bar) - high temperature (300°C) reactor (Parr[®]) made of titanium (grade 4). The reactor is equipped with a stirring system and a high temperature pH electrode (Wedgewood Analytical Model GTDJ) to follow the evolution of pH during the experiment. The temperature is kept constant ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) during the experiment by using a thermocouple inserted in the reactor. An Ar/H₂ (95%/5%) mixture or a pure hydrogen gas (>99.99999%) produced by a hydrogen generator NMH₂ (FDBS[®]) were used for this experiment. The total pressure value is monitored as a function of time and the partial pressure of hydrogen gas inside the reactor varies from 0.1 to 5.1 bar. The system is stirred at $T = 90^\circ\text{C}$ for more than 40 days and after the reaction, the reactor is removed and opened under anaerobic condition ($< 2\text{ppm O}_2$). The clay suspension is then centrifuged and the sample dried in the glove box before Mössbauer analysis. The spectra of all the samples were recorded as powder.

⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry

The dry reacted samples were mounted under anaerobic conditions (Glove-box Jacomex[®], O₂ < 2 ppm) on a specific sample holder designed for Mössbauer analysis. Géhin and collaborators⁵ highlighted that no oxidation of ferrous hydroxide Fe(OH)₂(s) occurs during the transport in liquid nitrogen atmosphere within a Dewar flask, knowing that this compound is very sensitive to O₂(g). Therefore, in the present study, the reduced samples were transported in a Dewar flask filled with liquid nitrogen to avoid any oxidation during the transport processes.

Zero-field ⁵⁷Fe Mössbauer measurements are carried out at 77K using a bath cryostat in a transmission mode with constant acceleration driving unit using a ⁵⁷Co/Rh γ -ray source. The spectrometer is calibrated using a standard Fe foil and the isomer shift values are expressed with respect to this standard at 300K. The fitting of the spectra is performed using the MOSFIT program (MOSFIT: Teillet and Varret, unpublished program available upon request). This fitting model uses a discrete number of independent quadrupolar doublets of Lorentzian lines where the values of full width at half maximum Γ (mm.s⁻¹), isomer shift δ (mm.s⁻¹) and quadrupole splitting ΔE_Q (mm.s⁻¹) were refined using a least-squared fitting procedure. The relative uncertainty of the hyperfine parameters is assumed to be near 5%. The proportions of the different Fe species are estimated from the relative respective absorption area, assuming thus the same values of f Lamb Mössbauer recoilless factors.

Literature review

The following section develops results extracted from the literature for ⁵⁷Fe Mössbauer studies on structural Fe in various materials as natural soils or rocks.

Structural Fe in natural and synthetic materials

Iron atoms present in natural soils or rocks are usually in structural position i.e. are a constitutive part of the mineral structure. The study of iron in pure natural or synthetic solid phases is crucial to understand complex systems, such as the Callovo-Oxfordian (COx) clayrock. The Mössbauer characterization of pure iron-bearing solids allows attributing a specific value of the hyperfine parameters to a given solid, and thus to various iron oxidation, spin state and coordination. As pure Fe(III) solid phases, we focus on natural lepidocrocite (γ -FeOOH)¹⁷ and natural ferrihydrite¹⁸, as well as corresponding synthetic samples. These ferric iron (hydr)oxides were synthesized via an aerial oxidation of Fe(II) solution. Lepidocrocite is

synthesized in chloride medium whereas ferrihydrite is obtained from Fe(II) dissolved in carbonate and phosphate ionic medium^{19, 20}. Green rust (GR), Fe(II)-Fe(III) solid phases, were used for comparison and synthesized using two procedures. The first method involves the partial oxidation of Fe(II) hydroxides suspension or Fe(II) solutions and the second one the co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) from aqueous solutions under controlled conditions. Green Rusts belong to the family of layered double hydroxides (LDH) and have the following normalised chemical formula $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[(x/n)\text{A}^{n-}(\text{mx}/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, where A^{n-} are intercalated anions such as SO_3^{2-} ²¹, CO_3^{2-} ²², $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ²³, SO_4^{2-} ^{21, 24}, Cl^- ²⁵, linear carboxylate C_{12} ²⁶. As pure Fe(II) solid phases, we studied natural pyrite (FeS₂) from the Jiguanshan ore mine located in Tongling (China) (Mössbauer spectrum and hyperfine parameters related to this sample are displayed in the Supporting Information (SI), data not published yet) and synthetic ferrous hydroxide Fe(OH)₂⁵. Other pure Fe solid phases include siderite, ankerite, nontronite, illite and this ΔE_Q vs. δ diagram is displayed in figure S5 in SI. Nontronite and siderite were studied as part of Mars surface exploration, as Mars is covered by large quantities of iron-bearing minerals²⁷. The Fe synthetic solid phases Mössbauer data are plotted in figure 1.

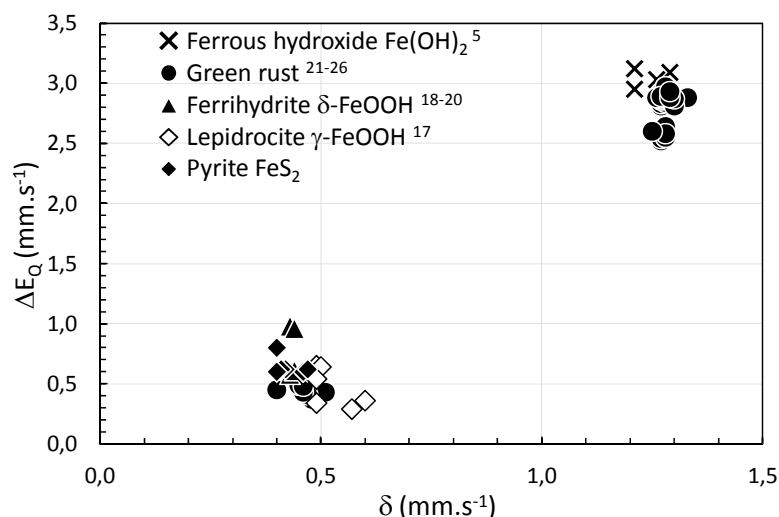


Figure 1: Structural iron in various solid phases; dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s^{-1}))

We focus specially on iron phases which display paramagnetic doublets and we selected Mössbauer spectra recorded at 77K (liquid nitrogen temperature). Figure 1 clearly highlights two domains of hyperfine parameter values for structural iron. The first domain, for δ values ranging from 0.4 to 0.6 mm.s^{-1} and ΔE_Q from 0.3 to 1 mm.s^{-1} is the Fe(III) high spin (HS) and Fe(II) low spin (LS) domain. The second domain between $\delta = 1.20 - 1.35 \text{ mm.s}^{-1}$ and $\Delta E_Q = 2.5 - 3.2 \text{ mm.s}^{-1}$ corresponds to the Fe(II) (HS) domain. The ferric ion Fe^{3+} is necessarily high spin compared to ferrous ion Fe^{2+} which can be either high spin or low spin. For example, pyrite is Fe(II) (LS) due to the structural constraints because located in a tetrahedral position and Fe(OH)₂ is Fe(II) (HS) as Fe(II) is in a Oh coordination. For ferrihydrite and lepidocrocite minerals, Fe is present as Fe(III) and the corresponding hyperfine parameters are located in the Fe(III) (HS) area. In green rust samples, where Fe is present either in ferric or in ferrous oxidation state, ΔE_Q and δ vary from Fe(II) (HS) to Fe(III) (HS) areas. Regarding pyrite which presents a Fe(II) (LS), the hyperfine parameters are located in the Fe(III) (HS) domain. It means that with a certain isomer shift and quadrupole splitting, we are not able to

distinguish between a Fe(II) (LS) and Fe(III) (HS). It highlights the difficulty to determine unambiguously the exact nature of the various solid phases present in a complex system.

Structural or adsorbed Fe on montmorillonites

Iron-bearing clays are ubiquitous in natural soils. In our study we focus on the behavior of iron in montmorillonites which is a very common smectite present in natural clays, claystone and soils¹³. Iron on montmorillonite could further be present as specifically adsorbed (on edge position) or as a “exchangeable” charge-compensating ion on the clay exchange complex^{28, 29}. Structural iron could occur in either the octahedral or tetrahedral sheets by replacement of Al^{3+} or Si^{4+} , or in pillars bridging two individual clay particles as in the “pillared clays”^{30, 31, 32, 33}. Charlet and Tournassat^{28j} studied a $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ -exchanged natural montmorillonite in a chloride medium and highlighted the existence of Mössbauer distinguishable Fe^{2+} and FeCl^+ as cation exchange species. Gehin et al.⁵ showed that $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ specifically sorbed on Fe-free synthetic montmorillonite edge sites is quickly oxidized regardless of solution pH and that reaction is reversible. In the same manner, Schaefer et al.³⁴ showed with $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ sorbed on $^{56}\text{Fe}(\text{III})$ -bearing nontronite with ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, that sorbed Fe(II) allows structural Fe(III) reduction. Figure 2 displays the dispersion values of Mössbauer hyperfine parameters for natural and synthetic clay samples containing structural or adsorbed Fe. The first observation is that we have the same domains as in figure 1, Fe(III) (HS) domain with δ values ranging from 0.4 to 0.6 mm.s^{-1} and ΔE_Q from 0.3 to 1.6 mm.s^{-1} and the second domain for Fe(II) (HS) with $\delta = 1.2 - 1.4 \text{ mm.s}^{-1}$ and $\Delta E_Q = 2.4 - 3.5 \text{ mm.s}^{-1}$. In the case of natural montmorillonites (diamond in Figure 2), Mössbauer spectrometry clearly highlights Fe(II) (HS) and Fe(III) (HS) sites. But the fitting model does not allow distinguishing between structural and adsorbed Fe components³. On the contrary, in the case of Fe adsorption onto a an iron-free-montmorillonite, Mössbauer spectrometry allows to differentiate between Fe located in cation exchange (circle in figure 2) and specifically adsorbed (square)⁵. Indeed the ΔE_Q value corresponding to Fe(II) in the interlayer is slightly larger than for Fe(II) adsorbed on the edge. Lastly we can notice that ΔE_Q and δ variations for structural or adsorbed Fe on montmorillonite are larger than the hyperfine parameters obtained for the pure solid phases (Figure 1). This can be explained by the existence of several adsorption sites both in the interlayer and on the edge of the montmorillonite particles.

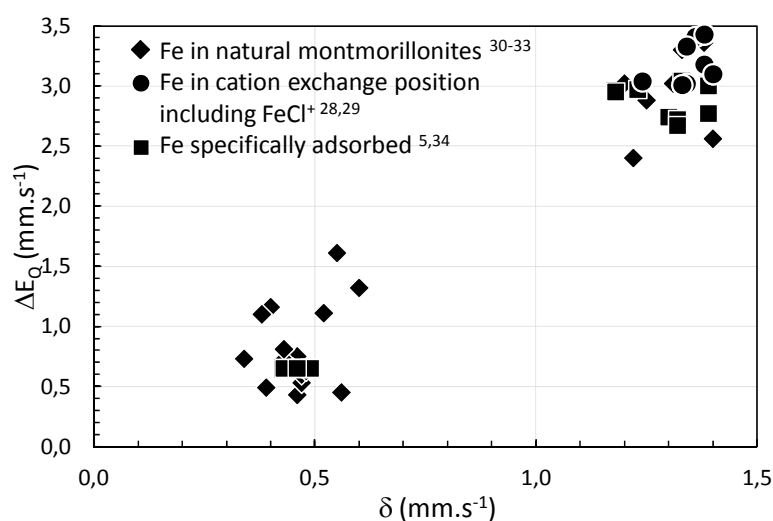


Figure 2: Structural and adsorbed Fe in synthetic and natural montmorillonites ; dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s^{-1}))

Results and Discussions

Reduction of structural Fe(III)

Hyperfine parameter data for reduced Na-montmorillonites are reported in Figure 3.

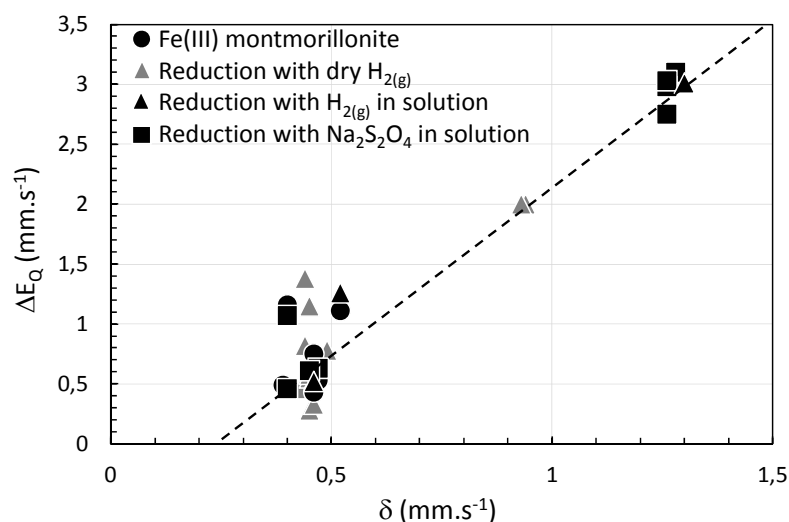
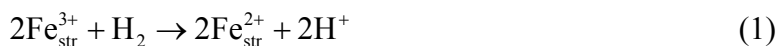


Figure 3: Dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s^{-1})) of initial and reduced synthetic Na-montmorillonites

Three areas for reduced clay samples are distinguishably based on their ΔE_Q and δ values. The reduction is not completely achieved while some components with hyperfine parameters in Fe(III) domain are still present after reduction. Regarding the Fe(II) component, we have two domains instead of one, as observed for structural and adsorbed Fe(II). The ferrous iron formed after reduction by either $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{aq})$ or $\text{H}_2(\text{g})$ in suspension is located in the same area as other Fe(II) investigated species, while Fe(II) formed after reduction by hydrogen gas in dried condition has intermediate hyperfine parameters with $\delta = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ and $\Delta E_Q = 2 \text{ mm.s}^{-1}$. If we draw a line with the hyperfine parameters of Fe(II) (LS), Fe(II) (HS) and Fe(II) from H_2 reduction in dried condition, the determination coefficient (R^2) is equal to 0.9998 showing that we have a perfect correlation between domains. Although hydrogen gas was in excess, reduction of structural Fe(III) seems to be incomplete. The system behaves like magnetite^{20, 35}, where one delocalized electron moves between Fe(II) and Fe(III). This gives an intermediate electron density of 2,5 in the case of magnetite. This dynamic phenomenon could happen in our case. The reduced samples present a mixture with hyperfine parameters found between those of Fe(III) and Fe(II) due to one-electron sharing. In the case of magnetite, magnetic interactions are predominant compared to quadrupolar ones, which means that the isomer shift (δ) is difficult to determine. Therefore we are not able to confirm the hypothesis by comparing with hyperfine parameters of magnetite. Another hypothesis to explain our results is that Fe(II) after reduction with H_2 in such a condition could also be the formation of Fe(II) (LS) - Fe(II) (HS) mixture. The difference between Fe (HS) and (LS) comes from their electronic configuration. Fe will be LS when its environment is more charged, for example in pyrite, Fe(II) is low spin due to its tetrahedral S(-I) environment compared to Fe(II) in Oh configuration. Nevertheless we have to notice that the spin transition in clay is uncommon and is the first reported of that kind.

This observation shows that the reduction of clay samples with hydrogen gas in dried conditions is more complex compared to the reaction in suspension. Indeed, montmorillonite

is a swelling clay³⁶, so that in solution, the interlayer distance increases and structural Fe(III) is more available for reduction by H₂(g). In dried condition, less structural Fe is available to the reaction despite the small size of hydrogen molecule. In addition, reduction in suspension is improved via the proton hydration. Indeed the reduction by hydrogen gas in solution could be directed by the following equations:



or



In both cases, the reduction of structural Fe(III) is initiated by two possible processes, either by hydrogen oxidation which gives a proton or by hydrogen disproportionation giving a radical. In equation (1), H₂(g) will penetrate in interlayer space which is possible regarding hydrogen size (covalent radius: 32 pm and Van der Waals radius: 120 pm) before its oxidation. Reaction (1) is a two-electron mechanism which implies that two Fe(III) are reduced at the same time. However, the probability to have two neighboring structural Fe(III) is low and therefore this mechanism is possible but unlikely. The second mechanism ((2) and (3)) is similar to that proposed for the reduction with sodium dithionite³⁷. This process seems to be more likely because Fe(III) do not have to be neighbors. Nevertheless, the disproportionation needs to be generated via an initiation with for example heating or UV-Visible ray irradiation. In our case, the reaction is performed at 90°C, temperature which seems to be much too low for an initiation process in absence of UV. The reaction that occurs in our system is probably a mixture of these mechanisms. Nevertheless in both cases, H_{aq}[•] and H_{aq}⁺ need to be surrounded by water, which explains the reduction facility in an aqueous phase. During the experiment, we observed a pH decrease (from 9.33 to 8.85) which corresponds to a creation of 1.9*10⁻¹⁰ moles of H_{aq}⁺. Regarding the amount of Fe(III) being reduced in the synthetic montmorillonites (1.1*10⁻³ mole), we can assume that the reduction mechanism is not completely controlled by equation (1). In addition, a dehydroxylation can occur. This process corresponds to the adsorption of H_{aq}⁺ by surface OH⁻, followed by the elimination of a water molecule. This could as well explain the small decrease of pH observed during the reduction process. In dried condition, the mechanism should probably be different. The drying step (at T = 120°C for 48 hours) will remove all free water molecules from the porous media but there will be still the coordinated water molecules. The presence of these molecules should favor the reduction of structural Fe.

Hyperfine parameters for Fe in clay complex systems: Overview of the data

In figure 4 all Mössbauer hyperfine parameter data are plotted for the investigated reference materials with structural, adsorbed and reduced Fe. Some areas are clearly identified as a function of Fe oxidation and Fe spin states: Fe(II) (HS) can be clearly distinguished from a Fe(III) species. In the same way Fe(II) (HS) and (LS) are located separately as well as the domain corresponding to Fe(II) from hydrogen reduction in dried condition. The determination of the two parameters (Isomer Shift, Quadrupolar Splitting) of Fe paramagnetic doublet can precise precious information on Fe oxidation, Fe spin states and Fe coordination

and the knowledge of the Mössbauer quadrupolar hyperfine parameters can therefore be used to fingerprint a natural phase.

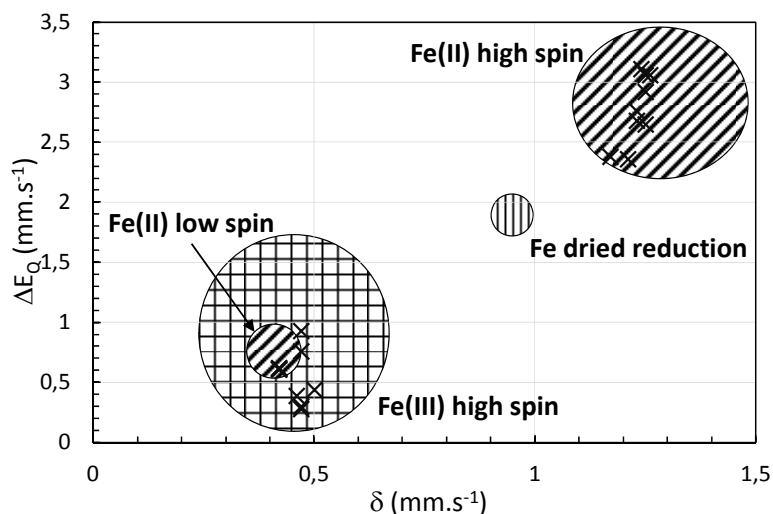


Figure 4: Dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ : isomer shift (mm.s^{-1}) and ΔE_Q quadrupolar splitting (mm.s^{-1})) for various Fe environments - structural, adsorbed and reduced Fe in synthetic and natural systems. \times : hyperfine parameters of COx samples before and after reduction

Example of a natural system: the Callovo-Oxfordian clayrock

In order to highlight the performance of the Mössbauer spectrometry and to apply the observations presented in this paper, a natural complex clayrock sample has been studied. In this system, minerals which contain amounts of Fe include illite, hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ankerite $\text{Ca(Fe,Mg,Mn)(CO}_3)_2$, siderite $\text{Fe(CO}_3)_2$ and pyrite FeS_2 . Therefore, this sample will present both Fe(II) and Fe(III) with the two spin states (HS and LS). Figure 5 illustrates the ^{57}Fe Mössbauer spectrum obtained at 77K from an initial COx sample EST40959.

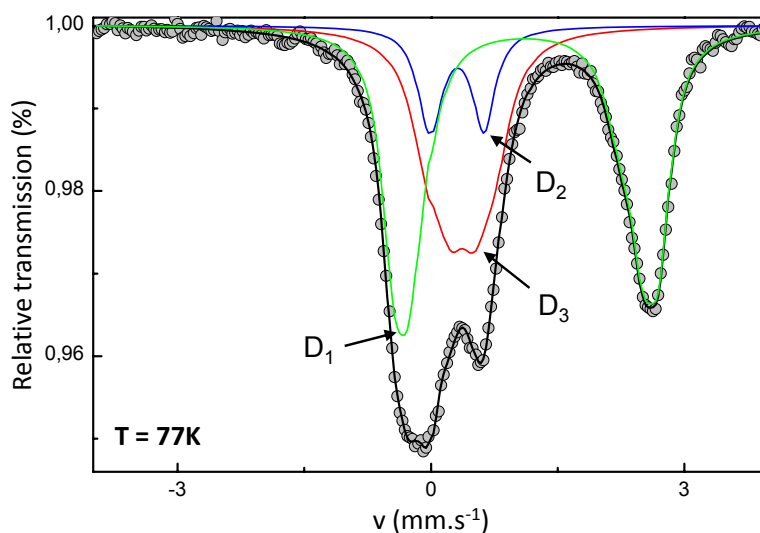


Figure 5: ^{57}Fe Mössbauer spectrum recorded at 77K of the Callovo-Oxfordian clayrock COx EST40959 before reduction, D_1 : Fe(II) (HS), D_2 : Fe(II) (LS) and D_3 : Fe(III) (HS)

The hyperfine structure exhibits two lines at the center with different intensities and widths and a line at higher energy with asymmetrical profile. The first decomposition consists in two quadrupolar components from external lines on the one hand and from inner lines on the other hand, giving rise to two main quadrupolar components (let us note there is no physical criterium to choose a unique among numerous solutions able to describe the hyperfine structure). The values of isomer shifts are *a priori* consistent with ferrous and ferric species. It is therefore important to emphasize that the COx sample contains pyrite characterized by a Fe(II) (LS) isomer shift which remains rather close to that typical of Fe(III) (HS) species. Consequently, the fitting procedure does involve a quadrupolar component assigned to pyrite, i.e. using the well-defined values of quadrupolar splitting and isomer shift. It is obvious that the linewidth value (Γ width at half-height) influences the content of Fe belonging to pyrite: for example, 12% and 20% of FeS₂ are estimated from $\Gamma = 0.32$ and 0.40 mm.s^{-1} , respectively, corresponding to the presence of well crystallized and poorly crystallized pyrite. The first value has been selected, in agreement with the good evidence from X-ray diffraction and scanning electron micrographs of crystalline pyrite³⁸; in addition, the amount of pyrite agrees well with that established from previous work¹⁴. At this stage, the final fitting procedure results in 3 quadrupolar components giving rise to an excellent description to the experimental Mössbauer spectrum: one attributed to Fe²⁺ (HS) components (from ankerite and siderite) to take into account the asymmetrical shape of the high energy line, one attributed to Fe²⁺ (LS) from pyrite and one assigned to Fe³⁺ (HS) species (from illite) (which can be decomposed into two components). Such an approach can now well characterize the reactivity through the ratio Fe³⁺ (HS) / (Fe³⁺ (HS) + Fe²⁺ (HS)). This example shows the difficulty of fitting the spectrum, and the necessary input of possible composition and structure of the sample in order to converge on a composition which best represents the investigated system. Reduction experiments on the Callovo-Oxfordian sample were obtained following the same three procedures used with synthetic samples. Table S2 (in SI) shows the hyperfine parameters for the initial and reduced COx with Na₂S₂O₄, H₂(g) in dried and wet conditions. The obtained δ and ΔE_Q correlate very well with the Fe(II) and Fe(III) domains of structural Fe displayed in Figure 4. For the reduced samples, we can conclude that structural Fe(III) rather than pyrite reacted with H₂(g) (but pyrite is known to be very inert¹⁶) although pyrite could thermodynamically be reduced by this reactant to troilite (FeS)³⁸ which presents magnetic properties. This structural Fe(III) reduction is confirmed by the absence of magnetic component in the Mössbauer spectra. No reduction occurs during the reaction with H₂(g) in dried conditions highlighted by Didier et al.⁷. Regarding the reduction with Na₂S₂O₄ and H₂(g) in solution, the Fe(II) (HS) reaction product hyperfine parameters fall in the domain of δ and ΔE_Q presented in figure 4. This example highlights the fact that it is not possible to determine the phase nature present in a natural complex sample with the hyperfine parameters alone. Nevertheless this technique is a very useful tool to predict a reduction and to have an idea of the reduction process. In the initial COx sample, the proportion of Fe(III) compared with total Fe content is 34%, Fe(II) from pyrite is 12% and structural Fe(II) 54%. For COx reduced with H₂(g) in dried conditions, the amount of structural Fe(III) remains constant at 34%, indicating that no reduction of clay structural Fe occurs by hydrogen gas in such conditions. After reaction with Na₂S₂O₄ and H₂(g) in water saturated condition, the amount of structural Fe(III) varies to 26 to 24% respectively. A reduction of 8 and 10% of Fe(III) occurs during the experiment. Sodium dithionite is often assumed to be a powerful reactant to reduce ferric ions compared to H₂(g)^{8a, 8c, 39}. However regarding the hydrogen reduction test, hydrogen gas reduces the claystone as much as sodium dithionite in our experimental conditions. In claystone geological underground repositories, the geological layer is expected to be completely saturated with pore water. Regarding the previous results, the clayrock redox and confinement properties will only be affected to a little extent.

Acknowledgments

ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, Châtenay-Malabry) is gratefully acknowledged for funding the project and the laboratory infrastructure. The authors well acknowledge Pr. Jocelyne Miéché-Brendlé from Institut des Sciences des Matériaux (Mulhouse) for supplying the synthetic montmorillonites. Jebril Hadi (BRGM doctoral candidate) is also acknowledged for interesting discussions on structural Fe(III) reduction mechanism by hydrogen gas.

Supporting Information Available

The Mössbauer spectra of COx samples after reduction with the different investigated methods with the corresponding hyperfine parameters as well as the Mössbauer spectrum for pyrite from the Jiguanshan ore mine with the corresponding hyperfine parameters and $\Delta E_Q = f(\delta)$ diagram for siderite, illite, ankerite and nontronite are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

1. Raiswell, R.; Canfield, D. E., *The iron biogeochemical cycle past and present*. Geochemical Perspectives ed.; January 2012; Vol. 1, Number 1.
2. Stumm, W.; Sulzberger, B., The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1992**, 56 (8), 3233-3257.
3. Tournassat, C.; Lerouge, C.; Blanc, P.; Brendlé, J.; Grenèche, J.-M.; Touzelet, S.; Gaucher, E. C., Cation exchanged Fe(II) and Sr compared to other divalent cations (Ca, Mg) in the bure Callovian-Oxfordian formation: Implications for porewater composition modelling. *Applied Geochemistry* **2008**, 23 (4), 641-654.
4. Reinholdt, M.; Miéché-Brendlé, J.; Delmotte, L.; Tuilier, M.-H.; le Dred, R.; Cortès, R.; Flank, A.-M., Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, (11), 2831-2841.
5. Géhin, A.; Grenèche, J. M.; Tournassat, C.; Brendlé, J.; Rancourt, D. G.; Charlet, L., Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, 71 (4), 863-876.
6. Silvester, E.; Charlet, L.; Tournassat, C.; Géhin, A.; Grenèche, J.-M.; Liger, E., Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of FeII adsorbed onto FeIII (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69 (20), 4801-4815.
7. Didier, M.; Leone, L.; Grenèche, J.-M.; Giffaut, E.; Charlet, L., Adsorption of Hydrogen Gas and Redox Processes in Clays. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46 (6), 3574-3579.
8. (a) Drits, V. A.; Manceau, A., A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* **2000**, 48 (2), 185-195; (b) Lear, P. R.; Stucki, J., Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and clay minerals* **1985**, 33, 539-545; (c) Komadel, P.; Madejová, J.; Stucki, J. W., Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science* **2006**, 34 (1-4), 88-94.

9. Greatrex, R.; Greenwood, N. N., Mossbauer spectroscopy. In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Greenwood, N. N., Ed. The Royal Society of Chemistry: 1971; Vol. 4, pp 478-575.
10. Mössbauer, R., The discovery of the Mössbauer effect. *Hyperfine Interactions* **2000**, 126 (1), 1-12.
11. Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag: 2011.
12. Stevens, J. G.; Khasanov, A. M.; Miller, J. W.; Pollak, H.; Li, Z., *Mössbauer Mineral Handbook*. Mössbauer Effect Data Center ed.; 2005.
13. Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., *Handbook of clay science*. Elsevier ed.; 2006.
14. Gaucher, E.; Robelin, C.; Matray, J. M.; Negral, G.; Gros, Y.; Heitz, J. F.; Vinsot, A.; Rebours, H.; Cassagnabere, A.; Bouchet, A., ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth* **2004**, 29 (1), 55-77.
15. Stucki, J. W.; Golden, D. C.; Roth, C. B., Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays and Clay Minerals* **1984**, 32 (3), 191-197.
16. Addison, W., E., ; Sharp, J. H., Redox behaviour of iron in hydroxylated silicates. *Clays and Clay Minerals*, 11th National Conference **1963**.
17. (a) Sprengel-Segel, E. L., Recoilless Resonance Spectroscopy of Meteoritic Iron Oxides. *J. Geophys. Res.* **1970**, 75 (32), 6618-6630; (b) Huggins, F. E.; Huffman, G. P.; Lin, M. C., Observations on low-temperature oxidation of minerals in bituminous coals. *Int. J. Coal Geol.* **1983**, 3 (2), 157-182; (c) Lundgreen, B.; Jensen, H. G.; Knudsen, J. M.; Olsen, M.; Vistisen, L., Photostimulated oxidation of Fe 2+ (aq): a Mars simulation experiment studied by Mössbauer spectroscopy. *Physica Scripta* **1989**, 39 (5), 670.
18. (a) Madsen, M.; Mørup, S.; Koch, C., Magnetic properties of ferrihydrite. *Hyperfine Interactions* **1986**, 27 (1), 329-332; (b) Childs, C.; Johnston, J., Mossbauer spectra of proto-ferrihydrite at 77 K and 295 K, and a reappraisal of the possible presence of akaganeite in New Zealand soils. *Soil Research* **1980**, 18 (2), 245-250.
19. (a) Benali, O.; Abdelmoula, M.; Refait, P.; Génin, J.-M. R., Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, 65 (11), 1715-1726; (b) Génin, J.-M. R.; Ruby, C.; Géhin, A.; Refait, P., Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; -pH Pourbaix diagrams. *Comptes Rendus Geoscience* **2006**, 338 (6-7), 433-446.
20. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd edition ed.; John Wiley and Sons: 2003; p 703.
21. Simon, L.; Génin, J. M. R.; Refait, P., Standard free enthalpy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphite green rust one and its oxidation into hydroxysulphate green rust two. *Corrosion Science* **1997**, 39 (9), 1673-1685.
22. (a) Murad, E.; Tayllor, R. M., *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*. Plenum Press New York ed.; 1986; (b) Génin, J.-M. R.; Aïssa, R.; Géhin, A.; Abdelmoula, M.; Benali, O.; Ernstsens, V.; Ona-Nguema, G.; Upadhyay, C.; Ruby, C., Fougérite and FeII-III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of

hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide. *Solid State Sciences* **2005**, 7 (5), 545-572.

23. Refait, P.; Charton, A.; Génin, J. M. R., Identification, composition, thermodynamic and structural properties of a pyroaurite-like iron(II)-iron (III) hydroxy-oxalate green rust. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1998**, 35 (10–11), 655-666.

24. (a) Génin, J. M. R.; Olowe, A. A.; Refait, P.; Simon, L., On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and Mössbauer spectroscopy study. *Corrosion Science* **1996**, 38 (10), 1751-1762; (b) Géhin, A.; Ruby, C.; Abdelmoula, M.; Benali, O.; Ghanbaja, J.; Refait, P.; Génin, J.-M. R., Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation. *Solid State Sciences* **2002**, 4 (1), 61-66.

25. Génin, J. M. R.; Rezel, R.; Bauer, P.; Olowe, A.; Beral, A., Mössbauer spectroscopy. Characterization and electrochemical study of the kinetics of oxidation of iron in chlorinated aqueous media: structure and equilibrium diagram of green rust one. *Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research edited by M. Duprat* **1986**, 8, 477-490.

26. Ayala-Luis, K. B.; Koch, C. B.; Hansen, H. C. B., One-pot synthesis and characterization of FeII–FeIII hydroxide (green rust) intercalated with C9–C14 linear alkyl carboxylates. *Applied Clay Science* **2010**, 50 (4), 512-519.

27. Wade, M. L.; Agresti, D. G.; Wdowiak, T. J.; Armendarez, L. P.; Farmer, J. D., A Mössbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent systems: Lessons for Mars exploration. *J. Geophys. Res.* **1999**, 104 (E4), 8489-8507.

28. (a) Diamant, A.; Pasternak, M.; Banin, A., Characterization of adsorbed iron in montmorillonite by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* **1982**, 30, 63-66; (b) Helsen, J. A.; Goodman, B. A., Characterization of iron(II)-and iron(III)-exchanged montmorillonite and hectorite using the Mössbauer effect *Clay Min.* **1983**, 13, 117-125; (c) Johnston, J. H.; Cardile, C. M., Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy *Clays and Clay Minerals* **1987**, 35 (170-176); (d) Coyne, L. M.; Banin, A., Effect of adsorbed iron on thermoluminescence and electron spin resonance spectra of Ca-Fe-exchanged montmorillonite *Clays and Clay Minerals* **1986**, 34 (645-650); (e) Thompson, D. W.; Tahir, N. M., The influence of a smectite clay on the hydrolysis of iron(III). *Colloids and Surfaces* **1991**, 60 (0), 369-398; (f) Hirt, A. M.; Banin, A.; Gehring, A. U., Thermal generation of ferromagnetic minerals from iron-enriched smectites. *Geophysical Journal International* **1993**, 115 (3), 1161-1168; (g) Ebitani, K.; Ide, M.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Kaneda, K., Creation of a chain-like cationic iron species in montmorillonite as a highly active heterogeneous catalyst for alkane oxygenations using hydrogen peroxide. *Chemical Communications* **2002**, (7), 690-691; (h) Letaief, S.; Casal, B.; Kbir-Arighib, N.; Trabelsi-Ayadi, M.; Ruiz-Hitzky, E., Fe-rich smectites from Gafsa (Tunisia): characterization and pillaring behaviour *Clay Min.* **2002**, 37, 517-529; (i) Kamei, G.; Oda, C.; Mitsui, S.; Shibata, M.; Shinozaki, T., Fe(II)–Na ion exchange at interlayers of smectite: adsorption–desorption experiments and a natural analogue. *Engineering Geology* **1999**, 54 (1–2), 15-20; (j) Charlet, L.; Tournassat, C., Fe(II)-Na(I)-Ca(II) Cation Exchange on Montmorillonite in Chloride Medium: Evidence for Preferential Clay Adsorption of Chloride – Metal Ion Pairs in Seawater. *Aquatic Geochemistry* **2005**, 11 (2), 115-137.

29. Choudary, B. M.; Sarma, M. R.; Kumar, K. V., Fe³⁺-Montmorillonite catalyst for selective nitration of chlorobenzene. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 87 (1), 33-38.

30. (a) Bergaya, F.; Barrault, J., *Pillared Layered Structures, Current Trend and Applications*. from Mitchell, I.V. (ed): 1990; (b) Rightor, E. G.; Tzou, M.-S.; Pinnavaia, T. J., Iron oxide pillared clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of Catalysis* **1991**, *130* (1), 29-40; (c) Mody, H. M.; Oza, P. M.; Pandya, V. P., Alumina-pillared clay of improved thermal stability. *Applied Clay Science* **1993**, *8* (1), 53-60; (d) Mishra, T.; Parida, K., Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *166* (1), 123-133; (e) Wasserman, S. R.; Soderholm, L.; Staub, U., Effect of Surface Modification on the Interlayer Chemistry of Iron in a Smectite Clay. *Chemistry of Materials* **1998**, *10* (2), 559-566; (f) Chirchi, L.; Ghorbel, A., Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. *Applied Clay Science* **2002**, *21* (5-6), 271-276.
31. Komadel, P.; Doff, D. H.; Stucki, J. W., Chemical stability of aluminum-iron- and iron-pillared montmorillonite: extraction and reduction of iron. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (10), 1243-1244.
32. Bergaya, F.; Hassoun, N.; Gatinéau, L.; Barrault, J., Mixed Al-Fe Pillared Laponites: Preparation, Characterization and Catalytic Properties in Syngas Conversion. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, G. Poncelet, P. A. J. P. G.; Delmon, B., Eds. Elsevier: 1991; Vol. Volume 63, pp 329-336.
33. Pálinkó, I.; Lázár, K.; Hannus, I.; Kirisci, I., Step towards nanoscale Fe moieties: Intercalation of simple and keggin-type iron-containing ions in-between the layers of Na-montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57* (6-8), 1067-1072.
34. Schaefer, M. V.; Gorski, C. A.; Scherer, M. M., Spectroscopic Evidence for Interfacial Fe(II)-Fe(III) Electron Transfer in a Clay Mineral. *Environmental Science & Technology* **2010**, *45* (2), 540-545.
35. Häggström, L.; Annersten, H.; Ericsson, T.; Wäppling, R.; Karner, W.; Bjarman, S., Magnetic dipolar and electric quadrupolar effects on the Mössbauer spectra of magnetite above the Verwey transition. *Hyperfine Interactions* **1977**, *5* (1), 201-214.
36. Ferrage, E.; Tournassat, C.; Rinnert, E.; Lanson, B., Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69* (11), 2797-2812.
37. Stucki, J. W., Chapter 8 Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*, Faïza Bergaya, B. K. G. T.; Gerhard, L., Eds. Elsevier: 2006; Vol. 1, pp 423-475.
38. Truche, L.; Berger, G.; Destigneville, C.; Guillaume, D.; Giffaut, E., Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 degrees C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74* (10), 2894-2914.
39. Komadel, P.; Lear, P. R.; Stucki, J. W., Reduction and reoxidation of Nontronite - Extent of reduction and reaction-rates. *Clays and Clay Minerals* **1990**, *38* (2), 203-208.

5.6. Effet de l'hydrophobicité sur la sorption d'hydrogène gazeux

Dans le paragraphe 5.3., il a été démontré que l'hydrogène gazeux se sorbe sur des matériaux argileux secs tels que la montmorillonite et l'argilite du Callovo-Oxfordien. Dans nos conditions réactionnelles, cette sorption dépend peu de la température contrairement à ce que prédit la littérature pour la sorption de gaz (Busch et Gensterblum, 2011; Huang et al., 2011) (Crosdale et al., 2008; Sumida et al., 2009) et est indépendante de la teneur en Fe(III) structural présent dans l'échantillon. Outre ces conditions expérimentales, il serait intéressant d'estimer l'effet de la présence d'eau sur la sorption du gaz. La montmorillonite est considérée comme une argile hydrophile, elle contient une surface chargée négativement et l'interfoliaire est occupé par des cations compensateurs. Dans ce paragraphe, des matériaux avec différents degrés d'hydrophobicité sont étudiés de manière à estimer l'impact de l'eau sur la sorption de l'hydrogène. Enfin, l'effet de l'état de saturation de l'échantillon sur la sorption du gaz sera également développé.

5.6.1. Matériaux étudiés

Le talc et la kaolinite sont des matériaux réputés pour être hydrophobes. Le talc est un silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule structurale $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le talc utilisé pour nos essais de sorption est naturel et provient de Luzenac (petite commune située dans le sud-ouest de la France). Cet échantillon nous a été fourni par la société Rio Tinto Minerals basée à Toulouse. La kaolinite est composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. L'échantillon naturel de kaolinite utilisé pour les essais provient de Georgie (Mineralogical Society of America). La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ a également été étudiée. Celle-ci a été cristallisée via le procédé Bayer (Wefers, 1990) et nous a été fournie par Flore Campa du laboratoire Jefe de San Ciprian (Espagne). Enfin, de l'imogolite a été synthétisée au sein du laboratoire ISTerre par Sarah Bureau via le protocole de Denaix et collaborateurs (Denaix et al., 1999). Ce matériau est un aluminosilicate hydraté $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ qui présente une structure particulière en cylindre creux (Cradwick et al., 1972). Cette structure va ainsi empêcher l'élimination totale de l'eau présente dans le matériau. La surface externe de l'imogolite est arrangée selon un feuillet de type gibbsite.

L'isotherme d'adsorption à $\text{N}_2(\text{g})$ a été mesurée afin d'estimer la surface spécifique (SSA) des matériaux via l'approximation BET (Gregg et Sing, 1982). Cette caractérisation utilise les mêmes conditions que celles exposées dans le chapitre 4. Le Tableau 8 présente les résultats de surface spécifique obtenue. Globalement les échantillons étudiés présentent une gamme de surface spécifique assez variée. L'imogolite présente la surface la plus importante du fait de sa structure en cylindre. Pour être rigoureux, il aurait fallu estimer la surface spécifique réellement perçue par l'hydrogène gazeux en réalisant les isothermes d'adsorption de $\text{H}_2(\text{g})$ à 20K et basse pression (< 2 bar). En effet, l'azote étant une molécule plus grosse que l'hydrogène, celle-ci ne va sonder que la surface externe et non la surface cristallographique.

Tableau 8: Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) de différentes espèces minérales obtenue à l'aide de l'approximation BET à $\text{N}_2(\text{g})$ dans la gamme de pression standard ($0,05 < P/P_0 < 0,2$)

Echantillon	Talc	Kaolinite	Montmorillonite	Gibbsite	Imogolite
SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	12 ± 1	9 ± 1	91 ± 9	$1,6 \pm 0,2$	172 ± 2

Afin d'estimer l'impact de l'état de saturation sur la sorption de gaz, les montmorillonites synthétiques (SM0 et SM1) et les échantillons de COx (COx purifié et COx EST35058) ont été préalablement saturés sous une humidité relative de 95 et 98%. Ces échantillons ont été placés dans un dessiccateur rempli de solution saline (KNO_3 pour HR = 95% et K_2SO_4 pour HR = 98%) à température ambiante. La saturation est considérée comme complète lorsque la masse de l'échantillon varie de moins de 1% entre trois pesées successives séparées d'une semaine.

Il n'existe pas vraiment d'échelle pour quantifier l'hydrophobicité d'un matériau. On peut citer l'angle de mouillage qui décrit l'affinité d'une surface avec l'eau et pour les molécules organiques, on peut utiliser le coefficient de partage eau/octanol K_{ow} . Ce coefficient correspond au rapport entre la concentration de l'espèce étudiée dans l'octanol sur celle dans l'eau. Nous avons réalisé des mesures de K_{ow} au cours de ce travail. Cependant cette technique n'étant pas très adaptée pour les échantillons argileux, le mode opératoire et les résultats ne sont pas donnés ici mais renvoyés dans l'annexe du chapitre 5.

5.6.2. Essais de sorption de $\text{H}_2(\text{g})$ sur des matériaux argileux avec différents degrés de saturation

La quantité d'hydrogène sorbé sur le matériau est déterminée via le protocole décrit dans les paragraphes 5.2 et 5.3. Trois humidités relatives ont été testées : 0, 95 et 98% et les résultats sont exposés dans la Figure 30. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, avec une masse proche de 0,5 g, une pression partielle en $\text{H}_2(\text{g})$ proche de 0,45 bar et une durée de réaction d'environ 40 jours. La température a été augmentée volontairement par rapport à l'essai à HR = 0% et $T = 25^\circ\text{C}$, afin d'éviter les fluctuations quotidiennes de températures.

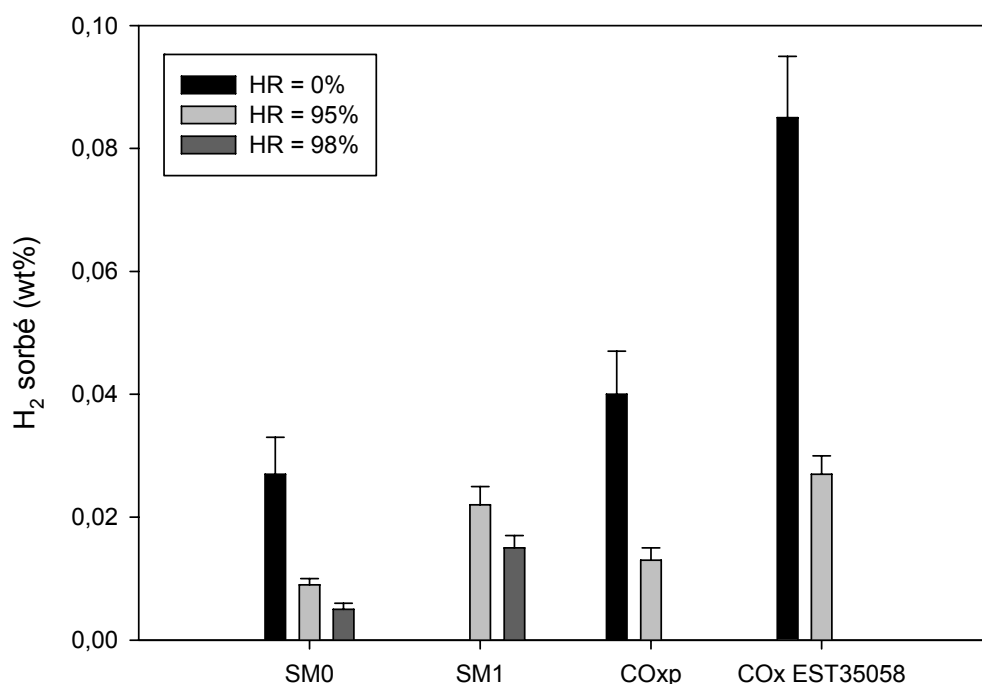


Figure 30 : Teneur en H_2 sorbé à différentes valeurs d'humidité relative. Les températures utilisées sont les suivantes: $T = 25^\circ\text{C}$ pour $HR = 0\%$, $T = 35^\circ\text{C}$ pour $HR = 95\%$ et $T = 30^\circ\text{C}$ pour $HR = 98\%$. Pour $HR = 98\%$, la teneur sorbée est proche de 0 pour les échantillons de COxp et COx EST35058. Pour SM1 à $HR = 0\%$, le système a présenté une fuite.

Les quantités d'hydrogène sorbé pour des températures proches de la température ambiante sont assez faibles et varient de 0,005 à 0,03% massique. Concernant l'essai réalisé sur les échantillons saturés sous une humidité relative de 98%, aucune sorption n'a été observée pour les échantillons de COx ou alors celle-ci est très faible et inférieure à la limite de détection de l'appareil. Globalement pour l'ensemble des matériaux étudiés, on remarque que la quantité de $H_2(g)$ sorbé diminue avec la saturation de l'échantillon. Par exemple, pour la montmorillonite synthétique sans Fe(III) (SM0), on passe de 0,03 wt% à $HR = 0\%$, 0,009 wt% à $HR = 95\%$ et 0,005 wt% pour $HR = 98\%$. La présence d'eau sur la surface du matériau et dans la porosité va donc inhiber la sorption du gaz. Il y a donc une compétition entre l'eau et l'hydrogène pour se sorber sur le matériau. Cette observation corrobore les études menées sur la sorption de méthane sur des charbons par exemple (Busch et al., 2003; Crosdale et al., 2008).

5.6.3. Essais de sorption de $H_2(g)$ sur des matériaux avec différents degrés d'hydrophobicité

Des essais de sorption ont également été réalisés sur les matériaux avec différents degrés d'hydrophobicité, présentés précédemment. Les échantillons ont été préalablement séchés de manière à éliminer l'eau non liée. Pour le talc, kaolinite, montmorillonite et gibbsite, l'élimination de l'eau a été effectuée dans une étuve sous air à 120°C pendant 48 heures. Concernant l'omogolite, pour laquelle l'eau est assez difficile à éliminer, on a choisi de la lyophiliser après l'avoir préalablement congelée à -18°C pendant 24 heures. La lyophilisation va permettre de sublimer sous vide ($P = 0,12$ mbar) la glace. La vapeur d'eau

quittant le produit va être capturée par congélation à l'aide d'un condenseur. Cette technique a le grand avantage de garder en grande partie intact l'échantillon étudié. On va ainsi éliminer une grande partie de l'eau présente dans l'imogolite. Les conditions de température et de pression sont les mêmes que précédemment et les essais sont réalisés à 90°C. Le Tableau 9 présente les résultats de sorption.

Tableau 9 : Résultat de sorption de H₂(g) pour les essais réalisées à T = 90°C sur des échantillons secs

Echantillon	Talc	Kaolinite	Montmorillonite	Gibbsite	Imogolite
H ₂ sorbé (wt%)	0,046 ± 0,005	0,034 ± 0,004	0,1 ± 0,05	0,007 ± 0,001	0,051 ± 0,004
Nb molécules H ₂ / nm ²	11,0 ± 1,2	11,2 ± 1,3	3,3 ± 1,4	16,5 ± 2,5	0,87 ± 0,05

Pour faire une réelle comparaison entre les sorptions des différents échantillons étudiés, on utilise la notion de nombre de molécules de H₂/nm² calculée à partir de la teneur sorbée en wt% et de la surface spécifique. On peut remarquer que les matériaux hydrophobes (talc et kaolinite) sorbent plus d'hydrogène par rapport à l'échantillon de montmorillonite qui est un matériau hydrophile. Plus la surface est hydrophobe et plus la quantité d'hydrogène sorbé est importante. Cette remarque est cohérente avec les résultats précédemment obtenus sur les échantillons avec différents états de saturation pour lesquels la sorption de H₂ diminuait avec la saturation. Concernant l'imogolite, cet échantillon présente une sorption moindre comparée aux autres matériaux (environ 0,9 molécules/nm²) alors que l'on attend une sorption plus importante à la vue de sa surface spécifique. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'il reste encore des molécules d'eau dans la cavité. Celles-ci sont complexes à éliminer du fait de sa structure particulière en cylindre creux. Pour préparer l'échantillon, nous avons choisi la lyophilisation qui visiblement ne semble pas déshydrater complètement le matériau et il faut noter qu'après la lyophilisation, l'échantillon a été à l'air le temps de le mettre dans le réacteur pour la réaction de sorption. Il a donc pu se réhydrater pendant cette courte période. Concernant la gibbsite, celle-ci sorbe le plus de molécules de H₂ par nm² de surface bien que cet échantillon présente la surface spécifique la plus faible. Son K_{ow} est le plus élevé d'où une surface très hydrophobe ce qui va permettre une sorption de H₂ plus importante (Annexe chapitre 5).

Ces résultats obtenus feront l'objet d'un article intitulé *Hydrophobicity control of H₂ adsorption on porous minerals* dans lequel les essais de sorption de H₂(g) sur différentes espèces minérales seront couplés à des modélisations de type ab-initio (réalisées par Dr. Alejandro Fernandez-Martinez) pour estimer la répartition des molécules d'eau sur la surface. Cette étude va nous permettre de déterminer les propriétés d'hydratation des matériaux qui dépendent de la surface minérale et on pourra également définir des sites préférentiels de sorption pour l'hydrogène.

5.7. Conclusions sur la réactivité de H₂(g)

Dans ce chapitre est donc présentée la réactivité de l'hydrogène gazeux avec des matériaux argileux divers dans différentes conditions réactionnelles. L'hydrogène présente une sorption non négligeable sur les montmorillonites synthétiques avec et sans Fe(III)

structural. La teneur sorbée varie de 0,11 à 0,07 wt% à 90°C et pour une pression partielle en hydrogène faible ($P_{H_2} = 0,45$ bar). Concernant les échantillons du Callovo-Oxfordien, matériau étudié pour le stockage géologique des déchets radioactifs, la sorption varie de 0,05 à 0,06 wt% dans les mêmes conditions. La présence d'espèces susceptibles de réagir avec $H_2(g)$ au sein du COx (pyrite, ...) permet une teneur sorbée non négligeable bien que ce matériau possède une surface spécifique plus faible ($46 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) comparé aux autres échantillons étudiés. Malgré cette sorption, aucune réduction du Fe(III) structural n'a été observée à l'aide de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe pour les échantillons de COx en conditions sèches. Une partie du Fe(III) (5 à 6%) a été réduite pour les montmorillonites synthétiques qui sont des systèmes moins complexes. Cependant, la proportion de Fe réduite est faible comparé à la teneur totale en H_2 sorbée (maximum 20%), ce qui confirme la difficulté de la réduction du Fe(III) structural par $H_2(g)$. Contrairement aux essais en conditions sèches, les expérimentations avec une suspension d'argile ont permis d'observer une réduction du Fe(III) structural (environ 9 wt% du Fe total) de l'argilite du Callovo-Oxfordien à 90°C et sous $P_{H_2} = 5$ bar. La réduction est donc facilitée en solution. Ces expérimentations nous ont permis de confirmer l'importance des conditions expérimentales pour les réactions d'oxydo-réduction et notamment la pression, température et la saturation de l'échantillon. Une étude Mössbauer des échantillons après les différents essais en sec et en suspension a montré la formation d'un domaine de paramètres hyperfins (ΔE , δ) compris entre les domaines classique Fe(III) (HS) et Fe(II) (HS), mettant en évidence une réduction partielle et éventuellement la formation d'un système mixte Fe(III)-Fe(II) ou Fe(II) (HS)- Fe(II) (BS) qui reste à confirmer. Enfin la saturation de l'échantillon et l'hydrophobicité de la surface jouent un rôle important dans la sorption de l'hydrogène gazeux, ce qui implique une réelle compétition entre l'eau et l'hydrogène pour se sorber à la surface du matériau.

Pour conclure, l'hydrogène présente une sorption non négligeable sur l'argilite du Callovo-Oxfordien Il peut se sorber jusqu'à 18 m^3 de H_2/m^3 de COx dans nos conditions expérimentales (échantillon sec, $P_{H_2} = 0,45$ bar et $T = 90^\circ\text{C}$). De plus, le matériau est peu sensible à la présence de l'hydrogène gazeux dans des gammes de températures proches de la température ambiante et pour des faibles pressions partielles en $H_2(g)$. Dans les conditions proches de celles présentes dans le stockage après fermeture des alvéoles, la sorption de $H_2(g)$ sera limitée et le Fe(III) structural du COx pourra en partie être réduit par le gaz tant que la pression partielle est importante et que la température est d'environ 90°C, c'est-à-dire pendant environ 100 ans. Cependant la quantité réduite reste assez faible (de l'ordre de 9% pour $P_{H_2} = 5$ bar), ce qui indique un léger impact sur les propriétés d'oxydo-réduction de la roche.

Chapitre 6: L'hydrogène gazeux: futur vecteur énergétique?

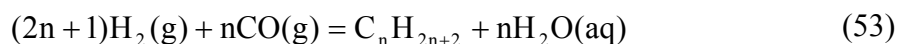
Dominé par les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), notre système énergétique actuel fait planer une double menace sur notre environnement : il expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et contribue à l'effet de serre. Si nous voulons un développement durable pour les générations futures, il devient nécessaire de diversifier nos modes de production d'énergie. L'hydrogène est une des solutions énergétiques choisies, d'une part parce qu'il est présent en grande quantité et non polluant et d'autre part parce qu'il possède la propriété d'être très énergétique: un kilogramme d'hydrogène libère trois fois plus d'énergie qu'un kilogramme d'essence (soit 120 MJ.kg^{-1} contre 45 MJ.kg^{-1} pour l'essence). Il devrait jouer dans l'avenir un rôle très important.

Dans ce chapitre est présentée, dans un premier temps, une revue bibliographique sur le stockage de gaz par confinement dans des roches souterraines ou par adsorption sur des matériaux poreux. Puis la théorie sur les mécanismes de sorption de gaz, et en particulier ceux de l'hydrogène, sera développée avec la présentation d'essais neutrons réalisés à ISIS qui vont nous permettre de comprendre son mécanisme de diffusion à travers les matériaux argileux. Enfin une comparaison de nos résultats d'adsorption de H_2 avec des études de sorption de CO_2 et CH_4 sur des matériaux argileux similaires est mise en avant.

6.1. Production et utilisations industrielles de l'hydrogène

L'hydrogène est présent en grande quantité sur notre planète. En effet, l'eau, qui recouvre plus de 70% de la Terre, peut se décomposer par électrolyse en oxygène et hydrogène. Il existe d'autres modes de production d'hydrogène, des voies naturelles telles que la biophotolyse qui utilise des micro-algues pour catalyser la conversion de l'énergie solaire et de l'eau en hydrogène et en oxygène (Huesemann et al., 2009). La serpentinisation de l'olivine (55) conduit également à une production importante d'hydrogène (McCollom et Bach, 2009) soit au niveau des dorsales medio-océaniques présentes ou passées (Oman, Indonésie, ...) soit au niveau des anciens terrils miniers qui pourraient ainsi être valorisés. De nombreux processus industriels sont utilisés actuellement, parmi eux la production d'hydrogène à partir des carburants fossiles est la plus répandue mais au vu de la disponibilité limitée de ces carburants, il ne peut s'agir d'une solution à long terme. Le vaporeformage qui correspond à la dissociation de molécules carbonées (méthane par exemple) en présence d'eau et de chaleur pour donner de l'hydrogène et du gaz carbonique, la production via la biomasse par des procédés de gazéification et de pyrolyse, les générateurs nucléaires haute température de génération IV... tous ces procédés permettent (ou vont permettre) la production d'hydrogène.

L'hydrogène présente, en effet, des propriétés intéressantes pour son utilisation en tant que vecteur énergétique du futur mais aussi pour d'autres applications «hydrogéochimiques» et non «pétrochimiques». Par exemple, le procédé Fischer-Tropsch (53) est une réaction impliquant le monoxyde de carbone et l'hydrogène pour la production d'hydrocarbures :



Ou encore la réaction d'Haber-Bosch (54) est un procédé chimique de synthèse d'ammoniac et donc de fertilisant azoté à partir d'azote atmosphérique et d'hydrogène gazeux en présence d'un catalyseur à base de fer:



Toutes ces réactions utilisant de l'hydrogène requièrent un catalyseur et des conditions assez dures (haute pression et haute température) pour accélérer le processus chimique. Les catalyseurs sont souvent à base de fer, de cobalt ou de nickel sous forme solide. Pour la réaction de Fischer-Tropsch, les températures utilisées sont situées entre 150 et 300°C et pour le procédé d'Haber-Bosch, des pressions comprises entre 150 et 250 bar et des températures de 300 à 550°C.

6.2. Importance sociétale du stockage

Le stockage des ressources énergétiques est aujourd'hui nécessaire pour compenser les fluctuations d'approvisionnement (dus aux conditions météorologiques, à la production, au prix de vente et aux aléas lors de la production et du transport). Il permet également au pays consommateur d'être un minimum autonome pendant un temps donné. Parmi les ressources énergétiques qui peuvent être stockées en grande quantité, on trouve le pétrole et le gaz. Actuellement le stockage de gaz concerne essentiellement le gaz naturel (majoritairement du CH₄) mais à la vue de la demande croissante en énergie et à l'appauvrissement des ressources naturelles, d'autres gaz sont considérés tel que l'hydrogène. Le stockage souterrain du dioxyde de carbone (CO₂) est également envisagé afin de limiter sa dispersion dans l'atmosphère et ainsi de diminuer la concentration des gaz à effet de serre. Le stockage de l'hydrogène est aujourd'hui évalué selon deux voies : le stockage souterrain et le stockage sur des matériaux poreux. Dans la suite de ce chapitre seront étudiés les deux types de stockage pour H₂, CH₄ et CO₂.

6.3. Le principe du confinement de gaz

6.3.1. Exemple du CH₄

Le méthane est le composant principal du gaz naturel et est issu principalement de la décomposition d'anciens organismes vivants par les bactéries méthanogènes (c'est le méthane dit biogénique) mais aussi plus en profondeur par l'action combinée de T et P sur la matière organique (c'est le méthane thermogénique, qui se distingue du précédent par sa signature isotopique) (Schoell, 1988). Le stockage de gaz dans des réservoirs souterrains est un procédé qui date d'environ une centaine d'années avec le premier réservoir de gaz naturel en 1915 dans l'Ontario (Canada). Ce concept permet un stockage simple en grande quantité du gaz naturel pour des besoins domestiques et industriels. Pour être stocké, le gaz naturel est comprimé, soit dans des roches poreuses naturellement gorgées d'eau, on parle de stockage en nappe aquifère, soit dans des cavités creusées dans des couches de sel, il s'agit du stockage en cavités salines. Enfin, on peut le stocker dans un ancien gisement de gaz dont l'exploitation est arrêtée, on parle alors de stockage dans un « gisement épuisé ». Le principe du stockage dans les nappes aquifères et les gisements épuisés repose sur l'injection du gaz dans une formation souterraine de roche poreuse et perméable contenant à l'origine de l'eau et recouverte d'une couche imperméable formant une barrière étanche. Ces stockages ne permettent qu'un soutirage en continu. Le premier stockage en 1915 a été développé dans un gisement de gaz épuisé. Dans les cavités salines, une caverne souterraine artificielle est créée dans une roche sédimentaire, constituée majoritairement d'un sel gemme, par dissolution à

l'eau douce. Ce type de stockage est mis en place pour répondre à des pics de demande, donc pour un soutirage discontinu. Ces réservoirs vont être remplis l'été lorsque la consommation est la plus faible, pour une utilisation au cours de la période de forte consommation en hiver. La France présente des stockages en nappes souterraines et dans des cavités salines mais pas dans des gisements de gaz épuisés (Choquel, 1996).

6.3.2. Exemple du CO₂

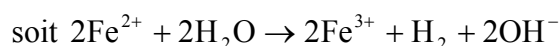
Le stockage souterrain du dioxyde de carbone est étudié depuis moins de vingt ans en vue de réduire les émissions anthropogéniques de dioxyde de carbone. En effet, il a été démontré que les gaz à effet de serre, avec à plus de 80% le CO₂, ont un rôle non négligeable dans l'augmentation de la température moyenne de la Terre. Plusieurs solutions sont envisagées pour réduire la teneur en CO₂ dans l'atmosphère avec, par exemple, la réduction de la consommation des énergies fossiles, la carbonatation minérale, le stockage océanique et enfin la capture et la séquestration dans des zones géologiques souterraines (Holloway, 1997; IPCC, 2005). Cette dernière solution semble la plus prometteuse, sachant que les techniques sont très proches du stockage du gaz naturel, mis en place depuis plusieurs années. Le site de stockage choisi représente généralement un bassin sédimentaire continental ou maritime qui connaît (ou a connu) des fluides. Celui-ci doit présenter une perméabilité importante pour que le CO₂ puisse chasser facilement l'eau présente dans les pores et doit être entouré d'une roche de couverture peu perméable qui va limiter la migration du gaz dans les sols. A la profondeur du stockage (800 m et au-delà), le CO₂ sera sous forme supercritique ou liquide et prendra donc un volume moins important que la forme gazeuse dans le site. A l'heure actuelle, trois formations géologiques sont étudiées et semblent les plus adaptées pour la séquestration du CO₂ : les veines de charbon qui présentent une très bonne affinité pour ce gaz et même meilleure que pour le gaz naturel (Liu et Smirnov, 2008), les gisements de gaz et pétrole (Rojey et Torp, 2005) et les aquifères salins profonds (Bachaud, 2010). Les sites de stockage pour le CO₂ se développent de plus en plus dans le monde avec notamment un des premiers sites d'étude en Norvège (projet Sleipner), en Algérie (projet InSalah) ou encore en France dans les Pyrénées-Atlantiques (site de Lacq).

6.3.3. Exemple de H₂

A la base, les réservoirs souterrains servent pour stocker le gaz naturel, on trouve également des stockages d'éthylène, de propane, butane et de pétrole liquéfié. Mais à la vue de la demande croissante en énergie, d'autres gaz vont pouvoir être utilisés lors des pics de consommation. L'hydrogène, vecteur énergétique potentiel, semble tout à fait approprié (Foh et al., 1979). Il va pouvoir être associé au gaz naturel ou à un gaz inerte de base lorsque les demandes sont élevées et que l'approvisionnement est faible. Il peut également être stocké en tant que matière première chimique. L'inconvénient majeur de l'utilisation de l'hydrogène est sa réactivité vis-à-vis des espèces oxydées. Il faut donc s'assurer que, dans les conditions de stockage, il n'y a pas de réaction entre le gaz et la roche de confinement. Concernant les cavités salines, celles-ci sont formées de 95 à 99% d'halite (minéral composé majoritairement de chlorure de sodium), non réactif avec l'hydrogène. Les autres types de stockage sont constitués en majorité de minéraux silicatés avec des traces d'espèces soufrées, de sulfates, quartz et minéraux oxydés. L'hydrogène, en tant que réducteur, peut réagir avec les oxydes de fer et les sulfures. Dans les conditions du stockage (pression d'environ 70 bar et température de 28°C), les réactions seront lentes et pourront donc être négligées. A l'heure actuelle, il existe peu de stockages d'hydrogène gazeux. On peut cependant citer la société américaine Praxair qui développe au Texas depuis fin 2001 des stockages en H₂(g) dans des cavités

salines reliés à des pipelines pour la distribution du gaz. Les anglais aussi développent tout un réseau de gazoducs dédiés à l'hydrogène.

Des réservoirs souterrains naturels contenant de l'hydrogène ont été découverts, dans lesquels celui-ci se trouve principalement en association avec des gaz inertes tels que l'azote. Ces gisements, trouvés aux Philippines, en Turquie et dans l'Oman, sont constitués de roches ophiolites. L'hydrogène présent au sein de la couche géologique provient majoritairement de la serpentinisation (55) puis il réagit avec le dioxyde de carbone pour donner du méthane (56) (Vacquand, 2010). Expérimentalement l'équipe de Berndt a mis en évidence une réduction de 1% du CO₂ en CH₄ à 300°C pendant deux mois, pour la serpentinisation de l'olivine (55) (Berndt et al., 1996).



Bien que peu de stockages souterrains d'hydrogène gazeux aient été développés à l'heure actuelle du fait de leur coût assez conséquent, la découverte de gisements naturels d'hydrogène gazeux dans différents pays du monde confirme cependant la faisabilité d'un tel stockage.

6.4. Les matériaux de stockage de gaz

6.4.1. Les plus couramment étudiés

Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène sont de plus en plus étudiés depuis quelques années. L'hydrogène, comme carburant des transports ou simplement pour des applications stationnaires classiques, peut être stocké selon différentes méthodes : dans des réservoirs à haute pression (jusqu'à 800 bar) sous forme gazeuse, dans des réservoirs cryogéniques sous forme liquide, adsorbé sur des matériaux de surface spécifique importante, adsorbé dans des sites interstitiels d'un métal hôte, lié de façon covalente sur des composants ioniques ou encore après réaction avec des métaux réactifs (Li, Mg, Zn...) dans l'eau (Züttel, 2007). Certains concepts ne sont pas applicables au transport, comme le stockage dans des conteneurs haute pression trop dangereux pour des applications mobiles. Le stockage sur des solides microporeux semble donc être une bonne technologie pour cette application.

Parmi les matériaux étudiés, on trouve les composés carbonés qui sont étudiés depuis les années 80 pour leurs faibles densités, leur grande stabilité chimique et leur facilité de production à l'échelle industrielle. On trouve les nanotubes de carbone (Kadono et al., 2003; Patchkovskii et al., 2005; Ye et al., 1999) (Figure 31) et les nanofibres (Chambers et al., 1998; Marella et Tomaselli, 2006).

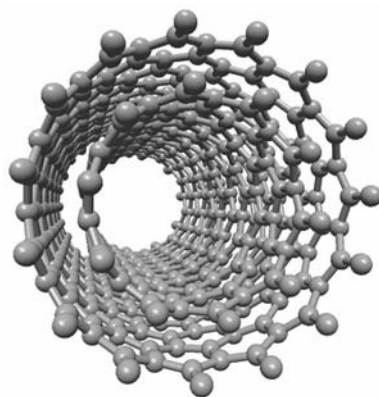


Figure 31 : Exemple d'une structure de nanotube de carbone
(image extraite de nanotpe.e-monsite.com)

Concernant les nanotubes de carbone, il en existe trois types : les monofeuillets SWNTs (single-walled nanotubes), les multifeuillets MWNTs (multi-walled carbon nanotubes) et les double-feuillets DWNTs (double-walled carbon nanotubes), ces derniers étant les moins étudiés. Leurs diamètres varient de 1 à 50 nm et leurs longueurs sont de l'ordre de quelques μm . Actuellement, la quantité d'hydrogène pouvant se sorber sur les nanotubes de carbone varie de 0,3 à 10 wt% à température ambiante et sous une pression de moins d'un bar (Ye et al., 1999). Pour être utilisé pour le transport, la teneur minimale en hydrogène sorbé sur le matériau doit être de 6,5 wt% d'après le US Department Of Energy. Le mécanisme dominant est la physisorption régie par des liaisons de type Van der Waals, ce qui permet d'avoir un processus réversible d'adsorption-désorption. Il a été également démontré que la quantité d'hydrogène adsorbée dépend de la surface spécifique du matériau (Zacharia et al., 2007). Plus la surface spécifique est importante et plus de sites d'adsorption sont disponibles. La teneur sorbée suit la relation suivante: x_{H_2} (wt%) = $0,0005 \cdot \text{SSA}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (Züttel et al., 2002). Concernant les nanofibres, elles présentent un diamètre de pores plus important (de 7 à 20 μm). Marella et Tomaselli ont développé des nanofibres de carbone dopées au Pd qui peuvent adsorber 1,38 wt% d'hydrogène à 77 bar et température ambiante (Marella et Tomaselli, 2006). Chambers et collaborateurs ont développé des nanofibres de carbone pouvant sorber jusqu'à 6,8 wt% d'hydrogène à 120 bar et à la même température (Chambers et al., 1998).

Les zéolithes sont également étudiées comme matériaux potentiels pour le stockage d'hydrogène (Palomino et al., 2006; Ramirez-Cuesta et Mitchell, 2007) (Figure 32). Il s'agit d'aluminosilicates cristallisés caractérisés par une structure microporeuse ($d < 2 \text{ nm}$) de formule brute $\text{M}_{\text{m/n}}^{n+}[(\text{SiO}_2)_p(\text{AlO}_2)_m] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et présentant une taille de micropore maximale qui varie de 30 à 70 nm. Leur squelette est construit par l'association de tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 qui s'assemblent pour créer des cages. Cet assemblage de tétraèdres forme la chaîne. Ce sont des minéraux 3D microporeux avec une composition proche de celle des argiles (2D) et sont utilisés majoritairement pour le traitement de l'eau (filtres, adoucisseurs, colonnes échangeuses d'ions) ou en tant que catalyseurs, mais aussi pour adsorber l'azote hors du mélange oxygène/azote de l'air et ainsi produire de l'oxygène médical abondant et bon marché.

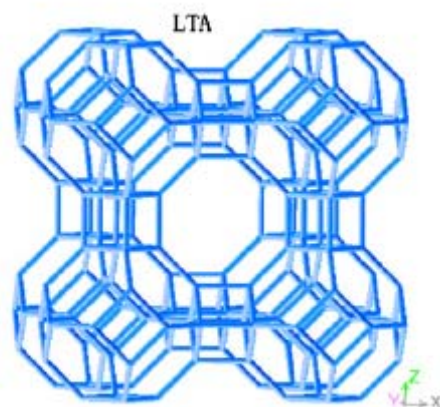


Figure 32 : Représentation schématique de la cellule principale de la zéolithe NaA (Dong et al., 2007)

Il a été mis en évidence que ces matériaux peuvent être utilisés pour le stockage de l'hydrogène, du fait de leur structure en forme de cage et de leur grande capacité d'échange ionique. Des zéolithes avec différents métaux présents dans la structure sont étudiées. Elles diffèrent par leur structure, leur volume de pores, leur taille de chaîne et leur surface spécifique. Tous ces paramètres vont influencer le stockage de l'hydrogène. Dong et al. ont montré que plus le diamètre de la chaîne est proche du diamètre cinétique de l'hydrogène ($d = 2,89 \text{ \AA}$) et plus la sorption est importante, elle atteint 1,54 wt% pour la zéolithe NaA (Figure 32) (Dong et al., 2007). Le rayon cinétique est défini comme le rayon de pore nécessaire pour laisser passer la molécule étudiée.

Les hydrures métalliques sont également étudiés comme matériaux potentiels pour le stockage. Ils présentent une grande capacité volumique, une bonne compacité et forment des conteneurs plus sécurisants que ceux à haute pression qui peuvent se remplir assez rapidement (environ 15 minutes) (Freni et al., 2009). Habituellement, ils sont utilisés dans les batteries mais leur utilisation en tant que matériau de stockage est envisagée. En effet, certains hydrures comme NaAlH_4 présentent des conditions de décomposition favorables au stockage, à 1 bar et 30°C à 100°C et libèrent jusqu'à 5,5 wt% d'hydrogène, comparé à d'autres matériaux tels que MgH_2 ou LiH qui présentent une trop grande stabilité (Schuth et al., 2004).

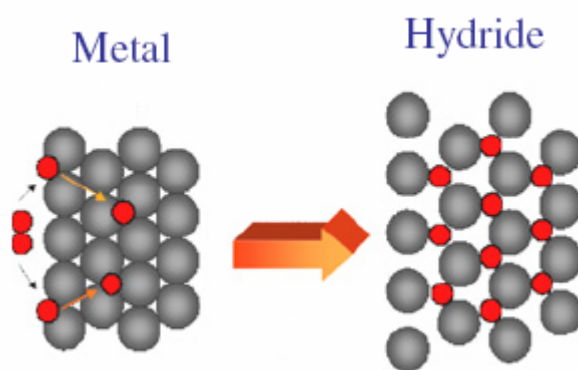


Figure 33 : Représentation schématique d'un hydruire métallique (Botzung et al., 2008)

Les MOFs (Metal Organic Frameworks) sont de loin les matériaux les plus étudiés et les plus prometteurs pour le stockage de l'hydrogène (Dinca et al., 2006; Dinca et Long, 2005; Jung et al., 2006; Lee et al., 2012; Murray et al., 2009; Saha et al., 2012; Sumida et al., 2009; Vitillo et al., 2008). En effet, Wong-Foy et collaborateurs ont développé un tel matériau pouvant stocker jusqu'à 7,5 wt% à 77K et 80 bar en hydrogène (Wong-Foy et al., 2006). Il s'agit de composés cristallins constitués d'un ion métallique coordonné à une structure rigide de molécules organiques formant une structure microporeuse à une, deux ou trois dimensions. Le diamètre des cavités varie de 90 à 130 nm. Un exemple est donné sur la Figure 34.

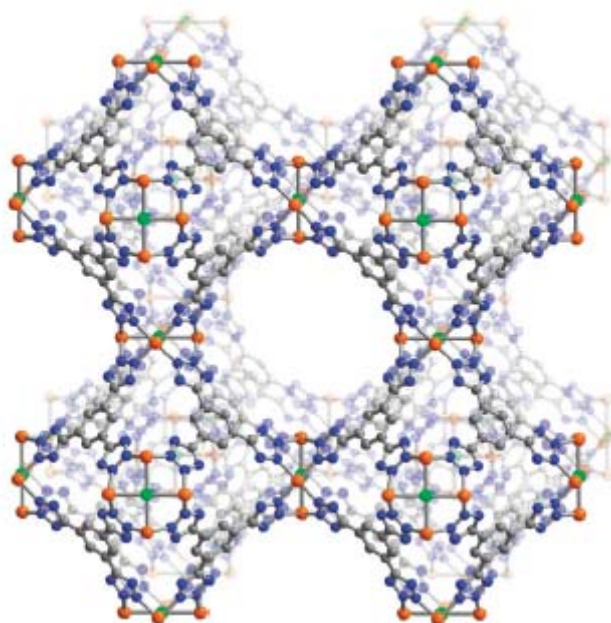


Figure 34 : Portion de la structure cristalline du MOFs $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8]_2(Mn-BTT)$ avec H_3BTT = benzène-1,3,5-tri(1*H*-tétrazole) avec des pores de 10 Å de diamètre. (orange : Mn, vert : Cl, bleu : N et gris : C) (Murray et al., 2009)

Une des particularités des MOFs est leur importante surface spécifique, qui peut atteindre plus de 5500 m².g⁻¹ pour MOF-177. La présence de l'ion métallique, tel que Mn²⁺, apporte des sites de coordination supplémentaires, ce qui augmente la quantité d'hydrogène potentiellement sorbée (Dinca et al., 2006; Vitillo et al., 2008). Ils présentent également une certaine stabilité à hautes températures et en présence de divers solvants tels que des acides dilués ou l'eau (Choi et al., 2010).

Une étude récente (García Blanco et al., 2012) a comparé l'adsorption volumétrique d'hydrogène à basse (< 1 bar) et haute (40 bar) pression, et à 77K, sur les différents matériaux cités précédemment: zéolithes, nanotubes de carbone, carbones activés et MOFs. Quelle que soit la pression en hydrogène utilisée, les MOFs présentent une meilleure capacité d'adsorption de H₂(g) que les autres matériaux étudiés dans ces travaux, avec une sorption jusqu'à 4 wt% pour Cu-BTC à partir de 10 bar. Cette affinité vient du cation métallique présent dans les MOFs qui interagit préférentiellement avec H₂. Ensuite vient l'adsorption sur les composés carbonés avec également 2,5 wt% d'hydrogène sorbé et les zéolithes avec moins de 1 wt% à haute pression. Garcia Blanco et al. soulignent la complexité du mécanisme d'adsorption à ces températures (García Blanco et al., 2012). Cet aspect est développé dans le paragraphe 6.5.

Le stockage du dioxyde de carbone et du méthane sur ces différents matériaux est également étudié à des fins énergétiques. L'adsorption du CO₂ sur des matériaux poreux va permettre la diminution de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et celle du CH₄ est étudiée étant donné que ce gaz, lors de sa combustion, libère moins de dioxyde de carbone par rapport aux autres énergies fossiles. Les matériaux les plus utilisés pour l'adsorption de ces deux gaz sont les MOFs, les composés carbonés et les zéolithes. Chowdhury et al. ont comparé l'adsorption de CH₄ et CO₂ sur deux matériaux MOFs (Cu-BTC et MIL-101) à trois températures différentes (20, 45 et 80°C) et jusqu'à 100 bar (Chowdhury et al., 2012). Ils mettent en évidence que les interactions électrostatiques jouent un rôle prédominant dans l'adsorption du gaz. En effet, la présence du moment quadripolaire permanent du dioxyde de carbone va permettre une meilleure adsorption sur MIL-101 qui présente un centre métallique plus accessible. La constante de Henry (tirée du modèle de Henry pour les isothermes d'adsorption des corps purs) est indépendante de la température pour le méthane contrairement au dioxyde de carbone, pour lequel elle diminue avec T, ce qui implique qu'à plus haute température les interactions électrostatiques entre le CO₂ et le matériau sont moins fortes comparées aux interactions avec CH₄. Enfin, l'adsorption dépend de la température, plus celle-ci augmente et plus la teneur sorbée diminue. Anbia et al. comparent l'adsorption volumétrique de H₂, CO₂ et CH₄ sur le matériau MOF-235 à 25°C et jusqu'à 25 bar (Anbia et al., 2012). Le méthane s'adsorbe plus facilement (jusqu'à 3,2 wt% à 25 bar), suivi du dioxyde de carbone (1,76 wt%) et de l'hydrogène (0,09 wt%). Cette observation est attribuée au grand volume poral et au nombre de sites métalliques disponibles qui interagissent préférentiellement avec CH₄. Busch et collaborateurs ont étudié la sorption de CH₄ et CO₂ sur des charbons à 45°C et jusqu'à 250 bar (Busch et al., 2003). A basse pression, le méthane s'adsorbe préférentiellement sur le matériau carboné (jusqu'à 20 bar) alors que le dioxyde de carbone s'adsorbe plutôt à haute pression (de 20 à 80 bar) jusqu'à 7,04 wt%. De nombreuses simulations ont été réalisées afin de compléter les données expérimentales. Parmi celles-ci, la simulation Monte-Carlo est une des plus utilisée (Cracknell et al., 1993; Malbrunot et al., 1996). Par exemple, Cracknell et al. démontrent que l'adsorption du CH₄ est plus importante sur les composés carbonés que sur les zéolithes et que cette adsorption dépend de la température utilisée (Cracknell et al., 1993).

Enfin les hydrates de méthane ou clathrates sont également étudiés depuis plus de vingt ans pour le stockage de CH₄. Il s'agit de «complexes d'inclusion» formés d'une ou plusieurs molécules d'eau (dites molécules hôtes) qui emprisonnent une molécule de gaz de faible masse moléculaire (molécule invitée), telle que le dioxyde de carbone, l'éthane, le propane ou le méthane (Kvenvolden, 1988; Lee et Holder, 2001). Les clathrates sont présents majoritairement dans les fonds marins et les sédiments arctiques sous des températures allant de 0 à 10°C et des profondeurs de 130 à 1500 m. Les ressources en hydrates sont estimées deux fois supérieures aux énergies fossiles avec environ 10⁴ Gt de carbone sans compter les sources d'origines bactériennes. Plusieurs études ont été réalisées sur la formation ou sorption des hydrates de méthane dans des matériaux argileux tels que des montmorillonites ou bentonites (Park et Sposito, 2003; Seo et al., 2009). Park et Sposito mettent en évidence que les Na-MMT facilitent la cristallisation des hydrates de méthane dans l'espace interfoliaire dans l'eau salée et dans des conditions proches de l'ambiante ($P < 1\text{atm}$ et $T > 300\text{K}$) (Park et Sposito, 2003). D'après des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire, ils ont estimé que pour une Na-MMT avec trois couches de molécules d'eau, 0,5 molécule de CH₄ par cellule unitaire se formait majoritairement dans l'interfoliaire. L'ensemble est ensuite stabilisé via des interactions de type Van der Waals. Seo et al. estiment que l'incorporation d'hydrates est possible dans les smectites du fait de leur capacité à gonfler en présence d'eau (Seo et al., 2009). De plus, le cation compensateur (par exemple Na⁺) va stabiliser le clathrate formé. La concentration en hydrate au sein de MMT varie de 6,5 à 9,7 wt%. Ces composés

sont intéressants étant donné leur disponibilité sur Terre, par contre leurs conditions d'utilisation optimales sont assez dures et il faut trouver des moyens économiquement viables pour les exploiter.

6.4.2. L'argile comme matériau de stockage et de confinement

L'argile est peu envisagée pour le stockage de l'hydrogène, étant donné qu'il s'agit d'un matériau avec une surface spécifique relativement faible. Par exemple, la montmorillonite naturelle utilisée pour l'étude de l'équipe de Campos (Campos et al., 2008) présente une surface spécifique de $128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci est la surface externe des quasi-cristaux et ne tient pas compte de la surface interfoliaire qui peut atteindre $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par contre, du fait de leur stabilité, de leur prix faible et de leur polyvalence, les argiles représentent des matériaux avec des propriétés susceptibles d'être optimisées pour le stockage d'hydrogène. Comme décrit dans le chapitre 1, les argiles sont constituées de feuillets qui se regroupent pour former des particules ou des pseudo-cristaux. Lors de la mesure de la surface spécifique, les molécules d'azote n'accèdent qu'aux surfaces externes des particules. Si les feuillets étaient séparés, cela augmenterait la surface accessible et on pourrait obtenir des surfaces spécifiques allant jusqu'à $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. C'est la technique employée par Campos et al. qui, en intercalant des nanoparticules de silice, ont augmenté la quantité d'hydrogène sorbée sur le matériau : de 0,12 wt% pour la montmorillonite naturelle à 0,40 wt% pour la montmorillonite intercalée avec les nanoparticules de silice à 77K et 1 bar (Campos et al., 2008). Gil et collaborateurs ont effectué des manipulations suivant le même principe, leur matériau de base étant une montmorillonite naturelle qu'ils intercalent avec une solution d'aluminium hydrolysée en faisant varier le rapport de la concentration d'aluminium sur la concentration d'argile (Gil et al., 2009). Les isothermes d'adsorption à 77K et 272K présentent une sorption d'hydrogène pouvant atteindre $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ à 0,7 bar, soit 0,15 wt% et cette sorption dépend de la teneur en aluminium (de 10 à $150 \text{ mmol}_{\text{Al}} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ argile) et de la voie de synthèse des composés. Enfin ils soulignent que la sorption d'hydrogène est principalement due à la présence de micropores, sachant que l'analyse de la porosité de ces matériaux révèle majoritairement des micropores de l'ordre de 0,5 nm présents principalement dans l'espace interfoliaire (Gil et al., 2007).

L'adsorption du méthane sur des matériaux argileux est de plus en plus étudiée pour la compréhension et l'exploitation des «shale gas» appelés communément gaz de schistes. Il s'agit de gaz (méthane), formé par dégradation de la matière organique, encore contenu dans sa roche mère qui est peu perméable. Ces roches mères sont habituellement des matériaux argileux appelés les marnes noires. Parmi les nombreux travaux sur les différentes roches mères, on trouve l'étude de Busch et al. qui utilisent une méthode par mesure de différence de pression pour mesurer la sorption de CO_2 sur un échantillon de marne de Muderong (Bassin de Carnarvon, Ouest de l'Australie) ainsi que sur des échantillons argileux (Ca et Na-montmorillonite (MMT), kaolinite et illite) (Busch et al., 2008). En effet, les roches mères sont également envisagées pour la séquestration du dioxyde de carbone. Les essais réalisés à 50°C , sous une pression inférieure à 200 bar et à différents états de saturation montrent une sorption plus importante pour les échantillons saturés ($1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) que pour les secs ($0,4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui est contradictoire vis-à-vis des études relatives précédemment dans ce mémoire. De plus, une étude de sorption a été répétée sur le même échantillon saturé et une diminution de la teneur sorbée a été observée. En effet, le CO_2 présente la particularité d'interagir chimiquement avec les minéraux présents (par exemple des silicates de Mg ou Fe) et ainsi peut modifier la structure du matériau et notamment la surface spécifique. Cette étude

révèle que dans le cadre de l'interaction entre le CO₂ et la marne de Muderong, la sorption est due uniquement aux minéraux argileux et non à la matière organique. Les autres échantillons argileux présentent un comportement «normal» vis-à-vis de la sorption de CO₂ avec une teneur sorbée plus importante en sec qu'en saturé. L'échantillon Ca-MMT adsorbe le plus de CO₂ (7,04 wt%) puis la Na-MMT (2,95 wt%) ensuite l'illite (1,76 wt%) et enfin la kaolinite avec 0,88 wt%. La sorption sur les MMT est similaire à celle sur les charbons. Weniger et al. étudient également la sorption du CO₂ et du CH₄ sur des matériaux argileux et sur des charbons (Weniger et al., 2010). La sorption du CO₂ dépend fortement de la composition minéralogique du matériau étudié ainsi que de la teneur en matière organique. La sorption des deux gaz diminue avec la saturation du matériau, avec une diminution de 45% pour CH₄ et 56% pour le CO₂ pour une teneur en eau qui varie de 0,98 à 2,44 wt%. Le diamètre des molécules va aussi jouer un rôle important dans la sorption sur les sites actifs. Des études supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre cette observation. Globalement les charbons adsorbent plus de gaz que les matériaux argileux (0,75 à 0,59 wt% pour CH₄ et 3,56 à 2,51wt% pour CO₂). Enfin d'autres travaux ont été menés par Giesting et collaborateurs sur l'étude de l'adsorption du CO₂ sur des montmorillonites échangeables K, Na et Ca par diffraction des rayons X (jusqu'à 40 bar et 25°C) (Giesting et al., 2012a, b). Ils observent un gonflement de l'espace interfoliaire pour les échantillons mono ou bi-hydratés d'environ 10% avec une cinétique de réaction plus rapide pour Na et K-MMT que Ca-MMT. Ca-MMT présente une distance interfoliaire plus importante (15,1 au lieu de 12,1 Å pour K) due à la plus grande densité de charge du cation Ca²⁺. Ce gonflement implique donc que le CO₂ va se sorber linéairement dans l'espace interfoliaire (Figure 35). On peut imaginer un comportement similaire pour l'hydrogène et le méthane.

L'ensemble de ces données de sorption sur les argiles est regroupé dans le Tableau 11. Dans le paragraphe suivant, les possibles mécanismes de sorption sont détaillés afin de comprendre ces résultats.

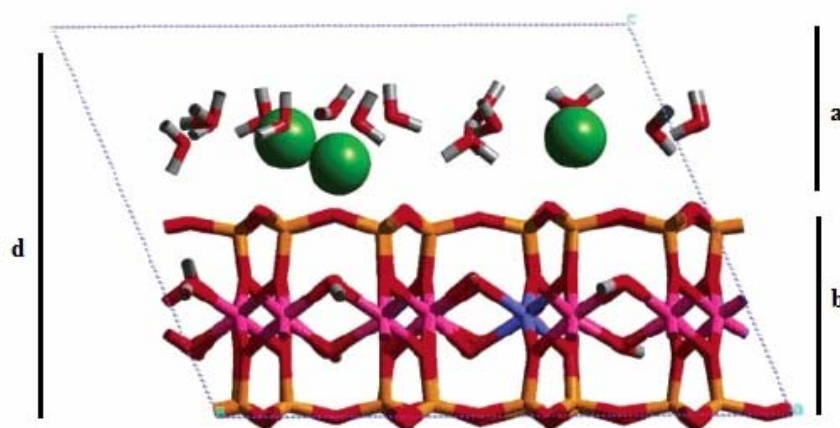


Figure 35: Structure d'une Na-Montmorillonite avec a: domaine de l'interfoliaire qui inclut les cations Na⁺ échangeables et les molécules de H₂O, b : feuillet et d : couche d(OO1) de 12,1Å d'épaisseur (Cygan et al., 2004)

6.5. Les mécanismes de sorption de gaz

6.5.1. Principe

L'hydrogène peut s'adsorber sur un matériau quelconque selon deux mécanismes, soit sous forme moléculaire soit sous forme dissociée. Son comportement va dépendre des caractéristiques du matériau adsorbant, par exemple la plupart des métaux de transition (Co, Fe, Ru...) induisent une adsorption dissociative.

Les réactions impliquant l'hydrogène utilisent souvent des catalyseurs métalliques principalement à base de fer ou cobalt pour accélérer la cinétique de réaction. Pour comprendre le déroulement de procédés industriels tels que Fisher-Tropsch ou Haber-Bosch, il est nécessaire de connaître le processus d'adsorption de l'hydrogène. Loïc Guillou explique dans sa thèse (Guillou, 2005) que l'hydrogène s'adsorberait selon un mécanisme dissociatif linéaire ou ponté nécessitant un ou deux sites métalliques dans les conditions du procédé de Fisher-Tropsch (53).

Bien que de nombreuses études existent sur les matériaux de stockage pour l'hydrogène (MOFs, nanotubes de carbone, zéolithes...), seulement quelques travaux développent le mécanisme possible de sorption. Shiraishi et al. présentent les deux mécanismes généraux de sorption possibles de l'hydrogène avec des nanotubes de carbones de type mono-feuillet SWNTs : la chimisorption et la physisorption (Shiraishi et al., 2004). La chimisorption correspond à une interaction covalente entre le gaz et la surface adsorbante. Ce phénomène n'est pas réversible du fait de l'utilisation d'une température de désorption trop grande (supérieure à 500K). La physisorption est régie par des forces de type Van der Waals. Cette interaction de surface est intéressante industriellement étant donné que la désorption peut se faire à température proche de l'ambiante. Ce mécanisme est contrôlé par la relation entre le potentiel chimique des gaz μ_g et le potentiel d'adsorption des solides μ_s . On définit le taux de recouvrement des sites par un facteur f qui est déterminé en utilisant le modèle de l'isotherme de Langmuir (Shiraishi et al., 2004). Le potentiel chimique de l'hydrogène diminue avec la température, l'adsorption se fait donc souvent plus facilement à faible température.

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu_s - \mu_g}{k_B T}\right)} \quad (57)$$

avec k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Cheng et collaborateurs ont également étudié l'interaction entre l'hydrogène et des nanotubes de carbone SWNTs à l'aide de simulation de dynamique moléculaire de type *ab initio* (Cheng et al., 2001). Ils ont mis en évidence qu'il existait au sein du matériau, deux types de sites d'adsorption : à l'intérieur des nanotubes de carbone et dans les pores interstitiels formés entre les nanotubes. La préférence de l'hydrogène pour l'un de ces sites dépend des conditions expérimentales et principalement de la température. A basse température ($T = 77\text{K}$), les calculs montrent que l'adsorption se fait majoritairement dans des pores de tailles proches de 0,40 nm et à plus haute température (600K), la thermodynamique souligne une adsorption plus favorable au niveau des pores formés entre les nanotubes. Les auteurs démontrent le fait

que l'hydrogène n'est pas figé sur un site mais qu'il peut migrer entre les différents types de pores, il s'agit donc bien de physisorption et de diffusion.

Avec les zéolithes, il y a deux façons de stocker l'hydrogène : l'encapsulation et l'adsorption (Vitillo et al., 2005). Pour encapsuler l'hydrogène au sein de la matrice, il faut augmenter la pression et la température alors que pour l'adsorption, l'énergie d'interaction est plus faible ($< 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et les températures utilisées sont souvent cryogéniques. L'adsorption est le processus dominant pour les zéolithes. Wang et Yang démontrent que l'adsorption de l'hydrogène au sein de zéolithes contenant des cations métalliques tels que Ca^{2+} , Li^{2+} , Mg^{2+} ... est régie par la porosité à faible température (77K) et par l'interaction hydrogène-cation à température ambiante (298K) en plus de la porosité (Wang et Yang, 2010). Globalement les zéolithes peuvent adsorber jusqu'à environ 3 wt% d'hydrogène (Vitillo et al., 2005). La sorption par ces matériaux est en partie due à la présence du cation qui est le principal site d'adsorption pour l'hydrogène. Ramirez-Cuesta et al. ont mis en évidence à l'aide d'une étude de diffusion inélastique de neutrons que l'hydrogène moléculaire se sorbe sur la surface d'une zéolithe de type Cu ZSM5 parallèlement à la surface (Ramirez-Cuesta et Mitchell, 2007). Enfin l'équipe de Zecchina étudie le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène sur des chabazites protonées (zéolithes naturelles) sous 15K et 0,003 bar à l'aide des techniques volumétriques et de la spectroscopie UV-Visible qui permet d'évaluer le nombre, la distribution et la force des différents sites d'adsorption en étudiant les modes de vibrations des liaisons OH et HH (Zecchina et al., 2005). Ils démontrent que, pour des systèmes microporeux, l'hydrogène semble s'adsorber sous forme moléculaire via des interactions dispersives et qu'il n'y ait pas d'interactions spécifiques entre l'hydrogène et les sites d'adsorption (des protons dans ce cas). De plus, ils mettent en avant l'apparition d'une nouvelle phase au sein du matériau, l'hydrogène va se condenser dans des cavités nanométriques dues aux conditions expérimentales. En considérant l'hydrogène liquide et la taille des cavités de la zéolithe étudiée, sept molécules d'hydrogène peuvent se stocker au sein de chaque cage par rapport à cinq molécules pour une température de 57K, supérieure au point d'ébullition de l'hydrogène.

Concernant les MOFs, plusieurs études ont été menées pour déterminer les sites préférentiels d'adsorption de $\text{H}_2(\text{g})$. Plusieurs équipes étudient les interactions possibles entre le MOF-5 et des molécules d'hydrogène via la méthode DFT (*Density Functional Theory*) (Lee et al., 2007; Mueller et Ceder, 2005). Toutes les simulations indiquent que l'hydrogène s'adsorbe préférentiellement sur le site métallique plutôt que sur le ligand organique. Dans le cas d'adsorption de plusieurs molécules d'hydrogène, la configuration inter-horizontale (les molécules de H_2 sont de part et d'autre du métal) est préférée par rapport à l'intra (les deux molécules de H_2 sont du même côté par rapport au métal) ainsi qu'une adsorption sur les côtés des pores. Enfin l'énergie d'adsorption est plus faible entre H_2 et le benzène présent dans la structure du MOFs qu'avec le benzène isolé. Kim et al. modélisent également via la méthode de la DFT, les interactions entre l'hydrogène et un MOF isoréticulé (IRMOFs) (Kim et al., 2008). Deux sites d'adsorption sont mis en évidence : le site métallique et le site benzénique situé sur la surface du ligand organique avec une adsorption privilégiée sur le site métallique. L'adsorption se fait principalement via un mécanisme de physisorption avec une énergie d'adsorption variant de -1 à -3 kJ.mol^{-1} .

Pour les matériaux argileux, sachant que peu d'études ont été réalisées sur le stockage de l'hydrogène sur des argiles (Gil et al., 2009), les mécanismes restent encore à définir. Cependant, nous pouvons émettre quelques hypothèses au vu des observations faites sur les autres matériaux. La physisorption semble être le mécanisme le plus plausible, étant donné qu'il requiert le moins d'énergie. Les micropores favorisent la sorption d'hydrogène, on

pourra donc avoir une diffusion puis une sorption du gaz au sein du matériau. L'hydrogène va pouvoir s'adsorber à l'état moléculaire sur la surface ainsi qu'à l'état dissocié. En présence d'un catalyseur métallique, l'adsorption de la molécule dissociée est privilégiée et à la différence des argiles, ces matériaux présentent des électrons libres en surface qui peuvent stabiliser les radicaux d'hydrogène et ainsi former une interaction en surface. Dans notre cas, des réactions d'oxydo-réduction impliquant l'hydrogène pourront le stabiliser. Une expérience de neutrons (diffraction et quasi-élastique) pourra nous donner une information sur la possible diffusion de l'hydrogène au sein de ce matériau et sur la nature de son interaction (de surface, liaison covalente...) (voir paragraphe 6.5.3).

Concernant le méthane et le dioxyde de carbone, le mécanisme d'adsorption est également encore mal connu à l'heure actuelle et ce malgré de nombreuses études sur leur adsorption (cf 6.4.1). Liu et collaborateurs étudient le mécanisme entre le CO₂ et un MOF (IRMOF-1) à l'aide de la méthode de la DFT (Liu et al., 2012). En prenant en compte trois orientations possibles de la molécule de CO₂ (parallèle, perpendiculaire et verticale), ils ont mis en évidence que l'interaction prédominante intervient entre un atome d'oxygène du CO₂ et un atome d'hydrogène du MOF et lorsque le gaz est parallèle au matériau. Pianwanit et al. ont étudié le mécanisme d'adsorption entre MOF-5 et le CO₂ et CH₄ à l'aide de la méthode de modélisation ONIOM (Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular Mechanics) (Pianwanit et al., 2008). Cette méthode de calcul, mise en place dans le logiciel commercial de modélisation de chimie numérique *Gaussian*, présente une approche mixte de mécanique quantique et de mécanique moléculaire. L'intérêt de ces approches est de traiter simultanément, mais selon des méthodes distinctes, les différentes parties d'un système en fonction des propriétés recherchées. Pour limiter les temps de calcul, ils ont considéré des unités avec deux structures de base (Zn₄O(CO₂)₆) reliées par un ligand organique et une approche parallèle ou perpendiculaire des molécules de gaz. L'interaction présentant l'énergie la moins élevée, donc la plus favorable, correspond à celle perpendiculaire à la structure de base pour CH₄ et CO₂.

6.5.2. Isothermes de sorption de H₂ à T = 77K

Des isothermes d'adsorption à haute pression et à 90°C, obtenus à l'aide de la technique du Sievert, ont été présentés dans le chapitre 4. Ces derniers nous ont permis d'estimer la teneur maximale que peut sorber l'argilite du Callovo-Oxfordien dans des conditions qui se rapprochent le plus de celles du stockage géologique. Les isothermes de sorption de l'hydrogène gazeux à basse température vont permettre de comprendre en partie les mécanismes d'interaction.

Des isothermes de sorption à basse pression ($P_{H_2} < 2$ bar) et basse température (T = 77K) ont donc été réalisés à l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble) sur certains matériaux argileux. La masse des échantillons varie de 0,5 à 2g. Avant chaque mesure avec H₂(g), une mesure avec He(g), gaz inerte chimiquement, a été effectuée afin de déterminer précisément le volume de l'échantillon étudié. Le Tableau 10 résume les échantillons utilisés avec leur masse volumique respective obtenue expérimentalement par l'adsorption d'azote. L'adsorption et la désorption de H₂(g) ont été mesurées via la technique d'adsorption volumétrique. La Figure 36 présente les résultats de sorption à 77K pour quatre échantillons argileux : COx purifié, COx EST42143 compact, SM1 et Kaolinite.

Tableau 10 : Echantillons utilisés pour la mesure de l'isotherme d'adsorption de H₂ à 77K avec leur volume déterminé expérimentalement

Echantillon	m (g)	V (cm ³)	ρ (g.cm ⁻³)
Kaolinite	1,17 ± 0,12	0,392 ± 0,021	2,98 ± 0,46
SM1 (MMT+Fe)	0,55 ± 0,05	0,159 ± 0,006	3,48 ± 0,45
COx purifié	0,79 ± 0,08	0,121 ± 0,005	6,49 ± 0,92
COx compact (bulk)	2,15 ± 0,21	0,625 ± 0,001	3,44 ± 0,34

Les échantillons de Callovo-Oxfordien sorbent une plus grande quantité de H₂(g) que les autres échantillons, jusqu'à 0,27 wt% pour le COx bulk et 0,25 wt% pour le COx purifié à 1,9 bar. La kaolinite sorbe jusqu'à 0,14 wt% à la même pression et la montmorillonite avec du fer jusqu'à 0,05 wt%. L'effet de la pression est plus important sur les argilites que sur les autres échantillons d'argiles étudiés. Jusqu'à 0,5 bar, les teneurs sorbées sont du même ordre de grandeur pour les quatre échantillons (proche de 0,05 wt%), puis l'écart entre les valeurs de sorption augmente rapidement avec la pression.

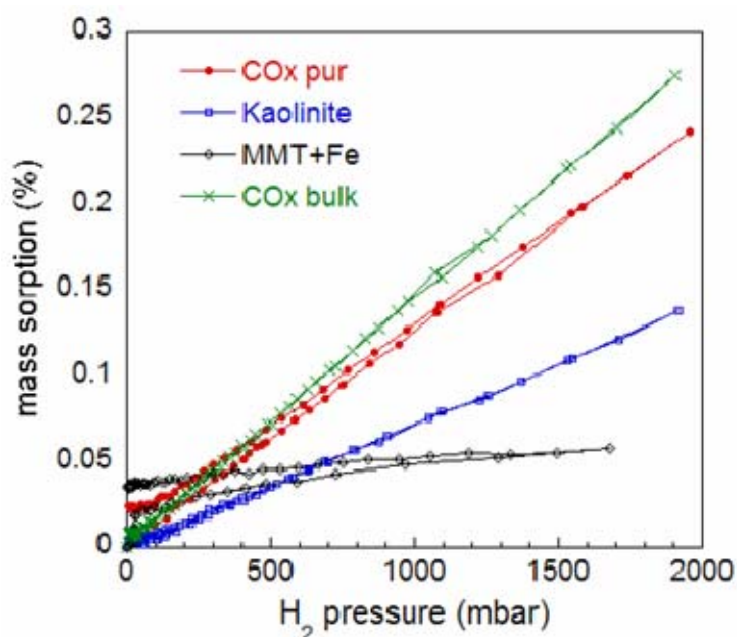


Figure 36 : Isothermes d'adsorption et de désorption de H₂(g) à T=77K pour différents échantillons d'argiles avec respectivement COx pur : COx purifié, MMT + Fe : SM1, COx bulk : COx EST42143 compact et Kaolinite de Géorgie. La teneur sorbée (massa sorption en wt%) tient compte de l'essai à vide réalisé à l'hélium. (Bardelli et al. en préparation)

On peut également remarquer la présence d'une hystérèse pour le COx purifié et la montmorillonite SM1. L'échantillon de COx compact en présente une assez faible et la kaolinite n'en présente pas. Ces hystérèses indiquent qu'une partie de l'hydrogène sorbé est restée dans la structure ou en surface du matériau, c'est-à-dire qu'une interaction chimique a eu lieu. Pour la kaolinite, où la réaction de sorption est tout à fait réversible, l'hydrogène semble se sorber via des liaisons faibles, de type Van der Waals. La physisorption est le processus dominant pour ce matériau. La kaolinite, de formule Al₂Si₂O₅(OH)₄, ne présente

pas d'espèces susceptibles de réagir avec l'hydrogène contrairement à la montmorillonite qui comporte du Fe(III), où cet élément présent sous sa forme oxydée peut être réduit par H₂(g). Pour l'échantillon MMT+Fe, l'hystérèse peut donc provenir en partie de l'interaction entre H₂ et Fe(III) structural. Si on considère que la totalité de l'hydrogène sorbé réagit avec le Fe(III), on aura la formation de 0,18 mmol/g de Fe(II). Cette part de réduction est faible comparé à la teneur initiale en Fe dans l'échantillon (0,57 mmol/g). Cette remarque peut être expliquée par la température d'acquisition (77K) qui ne favorise pas les réactions d'oxydo-réduction. Ceci nous amène donc à dire que d'autres interactions de chimisorption, moins dépendantes de la température, ont lieu. Cette remarque est confirmée par l'isotherme obtenue pour le COx bulk qui présente une très légère hystérésis. Le COx contient des espèces potentiellement réactives avec H₂(g) mais à cette température, les réactions sont très limitées d'où une isotherme quasi réversible. De plus l'argilite du Callovo-Oxfordien étant tellement complexe, les réactions peuvent être inhibées par d'autres espèces. Concernant la fraction argileuse du COx (COx pur), l'isotherme de sorption présente une hystérésis plus importante que pour le COx. Ce système étant plus simple, il va avoir tendance à réagir plus facilement.

Si nous comparons ces résultats avec les valeurs de sorption obtenues avec les essais réalisés au cours de cette thèse (Didier et al., 2012a), les teneurs en hydrogène sorbées sont du même ordre de grandeur pour la même valeur de pression ($P_{H_2} = 0,45$ bar) de 0,07 pour SM1 à 0,05 wt% pour le COx en poudre à 90°C et ce malgré la différence de température. La cinétique de réaction devrait être accélérée à haute température, d'où une réaction facilitée entre l'hydrogène et le matériau. On peut également comparer ces résultats aux travaux de l'équipe de Gil qui mesure la sorption de H₂(g) à basse pression (0 - 0,7 bar) et basse température (77K) sur des montmorillonites intercalées par des polycations d'aluminium [Al₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ à différentes concentrations (Gil et al., 2009). Les échantillons ont été traités avec différentes températures avant la mesure de l'adsorption de H₂(g). La Figure 37 présente des isothermes d'adsorption d'hydrogène sur des montmorillonites synthétiques après calcination à 473 K pendant 4 heures.

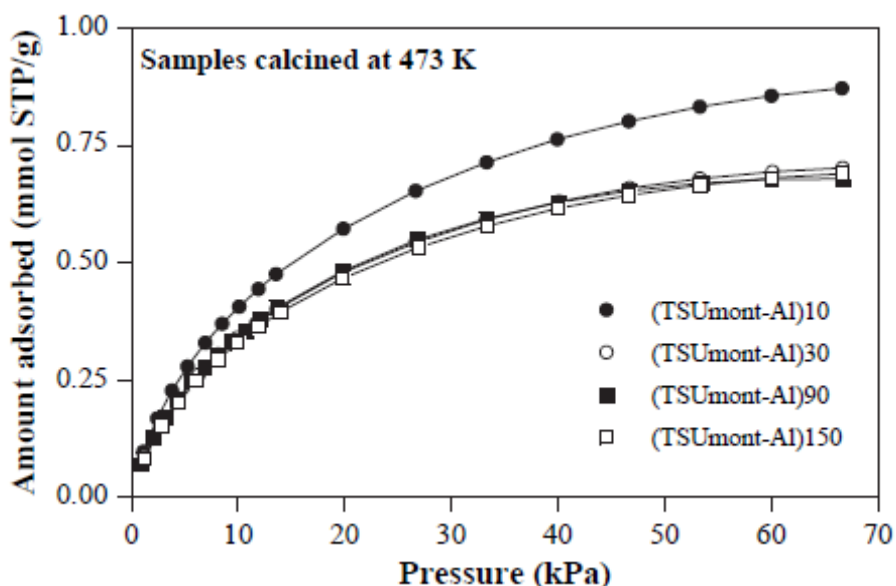


Figure 37: Isothermes d'adsorption de H₂(g) à 77K sur des montmorillonites synthétiques intercalées avec des polycations d'aluminium à différentes concentrations (10, 30, 90 et 150 mmol_{Al}.dm⁻³.g⁻¹ argile) (Gil et al., 2009)

Pour la montmorillonite avec le moins d'aluminium ((TSUmont-Al)10), la quantité maximale d'hydrogène qui peut se sorber est d'environ $0,85 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit $0,17 \text{ wt\%}$. Si on compare à l'isotherme de la montmorillonite avec du Fe(III) (MMT+Fe) de nos travaux, on a $0,05 \text{ wt\%}$ pour une pression similaire. Le fait d'intercaler des polycations d'aluminium dans l'espace interfoliaire permet d'augmenter la surface spécifique et donc la capacité d'adsorption du matériau. Nous pouvons noter que dans leurs résultats, Gil et al. ne présentent pas la désorption, celle-ci étant assez complexe à obtenir et surtout avec l'hydrogène gazeux (Gil et al., 2009). On peut également citer Fatma Tomul (Tomul, 2012) qui étudie la sorption de H_2 et CO_2 sur des bentonites intercalées avec un mélange de Fe/Cr. Elle met en avant les isothermes d'adsorption et de désorption à 77K de $\text{H}_2(\text{g})$ de type I d'après la classification IUPAC. Celles-ci ne présentent pas d'hystérèses, ce qui indique bien qu'aucune réaction n'a lieu à cette température entre l'hydrogène et les bentonites intercalées avec du Fe/Cr.

6.5.3. Essais de diffusion des neutrons

Ces expérimentations ont été réalisées dans le cadre d'un projet ANDRA différent du présent travail. Ce paragraphe présente le principe d'une expérience de diffusion de neutrons ainsi que des premiers résultats obtenus au cours d'expériences réalisées à ISIS (Oxford) en juin 2012 auxquelles nous avons participé. Ces essais nous permettront d'estimer les mécanismes d'interaction entre H_2 et l'argilite du Callovo-Oxfordien. Ce travail est actuellement en cours de traitement par Fabrizio Bardelli (post-doc ANDRA).

a. Théorie

L'hydrogène est l'atome le plus léger de la classification périodique des éléments. Son comportement au sein d'un matériau est donc complexe à étudier via les techniques spectroscopiques classiques telles que l'utilisation des rayons X par exemple. En effet, pour les rayons X, la section efficace (cm^2), qui correspond à la probabilité d'interaction entre une particule et la matière, est proportionnelle à la masse de l'atome étudié. Cette technique n'est donc pas adaptée pour la mesure des atomes légers tels que l'hydrogène. Les neutrons n'ont pas de charge électrique, ils vont interagir avec les noyaux atomiques et non avec le nuage électronique des atomes. Les neutrons sont donc sensibles aux différents isotopes d'un même atome et vont pouvoir interagir avec l'hydrogène, contrairement aux rayons X. De plus, la section efficace vue par les neutrons est indépendante de la masse et en particulier, l'hydrogène présente une section efficace assez importante (environ 80 barns soit $80 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$). L'utilisation de neutrons est donc tout à fait appropriée, dans notre cas, pour comprendre le mécanisme de sorption de H_2 sur les matériaux argileux.

Lorsqu'un neutron rencontre un atome, le neutron va être dévié de sa trajectoire initiale d'un certain angle 2θ (Figure 38), c'est le principe de la diffusion. Soit sa vitesse v est identique à sa vitesse initiale v_0 , on parle alors d'interaction élastique, soit v est différente de v_0 , on parle d'interaction inélastique. Avec l'interaction élastique, on peut étudier la structure de l'atome alors qu'avec l'interaction inélastique, on étudie la dynamique du système.

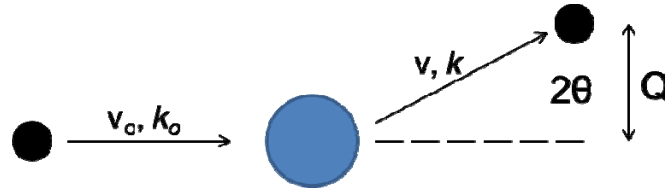


Figure 38 : Interaction entre un neutron (noir) avec une vitesse initiale v_o et un vecteur d'onde initial k_o et un atome (bleu). Le neutron après le choc avec l'atome présente une vitesse v et un vecteur d'onde k . $Q(\text{\AA}^{-1})$: différence de moment angulaire entre l'état initial et l'état final.

Les deux grandeurs que l'on peut mesurer dans une expérience de diffusion de neutrons sont le transfert d'énergie (ΔE) et le vecteur Q . ΔE est mesuré via la différence d'énergie entre l'état initial E_o et l'état final E (58):

$$\Delta E = E - E_o = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k^2 - k_o^2) \quad (58)$$

avec \hbar : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et $\hbar = h/2\pi$

m_n : masse d'un neutron ($1,66 \cdot 10^{-27}$ kg)

k et k_o : vecteurs d'onde de l'état final et initial du neutron qui définissent le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_o = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ avec λ : longueur d'onde de la radiation (m).

Le phénomène de diffusion peut être comme nous l'avons vu élastique ou inélastique. La diffusion élastique a lieu quand il y a conservation de l'énergie du système {neutron-atome} et la diffusion inélastique intervient quand l'énergie finale est différente de l'énergie initiale. La diffusion des neutrons peut être également cohérente et incohérente. La diffusion cohérente est un processus de diffusion d'interférence, elle dépend de l'arrangement et du mouvement de chaque atome en relation avec les autres atomes du système diffusant. Il s'agit d'une corrélation de paires. La diffusion incohérente correspond à la probabilité de trouver un atome i à un temps t si au départ le même atome était en position 0 au temps t_o . On s'intéresse au mouvement d'un atome en particulier. Les phénomènes cohérents et incohérents peuvent être élastiques ou inélastiques. Chaque type de diffusion va donner une information sur le système étudié. La diffusion cohérente élastique caractérise la structure du matériau étudié, alors que la diffusion cohérente inélastique va donner une information sur les mouvements collectifs des atomes. L'incohérence élastique permet de donner une mesure du désordre chimique et isotopique du système étudié. Enfin l'incohérence inélastique correspond à la fonction d'auto-corrélation.

La section efficace totale d'un élément correspond à la somme des contributions cohérente et incohérente. La diffusion des neutrons va être sensible aux différents isotopes d'un même élément, c'est-à-dire que différents isotopes présentent des nombres de neutrons différents et donc des sections efficaces différentes. L'hydrogène présente une section efficace principalement incohérente (80,26 barns d'incohérent et 1,76 cohérent) comparé au deutérium qui a une section efficace plutôt cohérente (5,59 barns pour 2,05). Avec l'hydrogène gazeux, on pourra donc voir les systèmes incohérents au détriment des systèmes cohérents et inversement pour le deutérium $D_2(g)$. Si un système contient majoritairement des atomes d'hydrogène, alors celui-ci sera essentiellement incohérent. Ainsi la diffusion des neutrons par

les molécules hydrogénées est un outil puissant dans l'analyse des mouvements des protons individuels et, par conséquence, de la dynamique de la molécule elle-même.

Il existe de nombreux et divers instruments utilisant les neutrons. On trouve les diffractomètres qui analysent toutes les valeurs de Q et les spectromètres qui analysent toute la gamme des énergies et quelques valeurs de Q . On peut distinguer les instruments de diffusion élastique pour déterminer la structure du matériau et les spectromètres de diffusion inélastique qui donnent une information sur le mouvement atomique et moléculaire.

Dans nos essais on a utilisé la diffusion inélastique de neutrons. Après chaque essai, on obtient un diagramme du transfert d'énergie ΔE en fonction de la différence de moment angulaire Q (Figure 39). Après intégration sur toutes les valeurs de Q , on obtient une gaussienne comme indiquée sur la Figure 40. La zone en énergie centrée en 0, où peu d'énergie est transférée, correspond à des mouvements de diffusion qui peuvent avoir lieu, comme la diffusion classique d'Einstein ou par sauts avec un temps de permanence, etc.... Alors que dans tout le reste de la gamme d'énergie, on trouve les transferts inélastiques : rotation, vibrations, phonons etc....

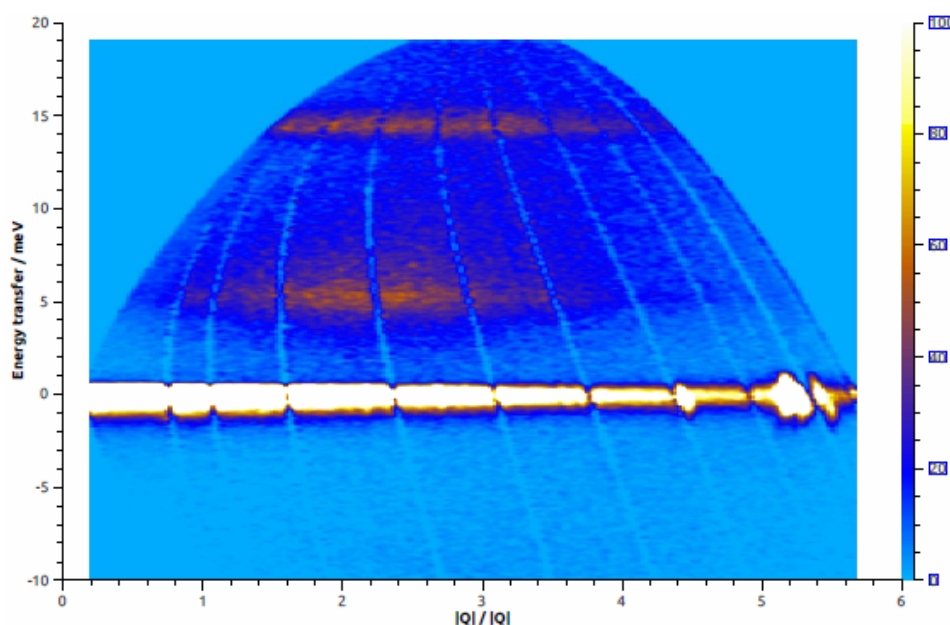


Figure 39 : Diagramme $\Delta E=f(Q)$ d'un essai de diffusion de neutrons à 6 K et $E = 20$ meV avec le système $\{H_2 + \text{montmorillonite SM0}\}$

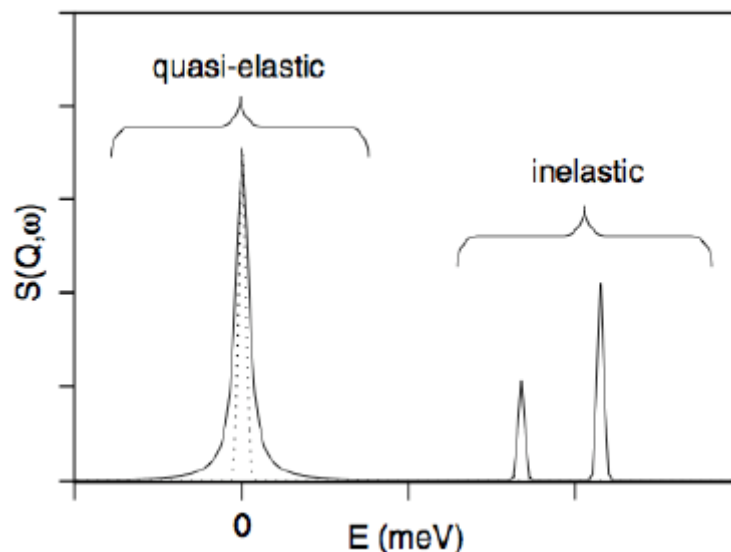


Figure 40 : Représentation schématique de pics quasi-élastique et inélastique. La courbe en pointillé correspond à la fonction de résolution expérimentale ($S(Q, \omega)$: fonction de diffusion cohérente)

Les neutrons sont utilisés depuis plusieurs années pour étudier les systèmes argileux avec, par exemple l'étude de la structure de l'eau dans l'espace interfoliaire (Marry et Turq, 2003; Pitteloud et al., 2000; Powell et al., 1998) ou encore la diffusion de l'eau dans une structure argileuse (González Sánchez et al., 2008; Malikova et al., 2006; Sánchez et al., 2009). L'interaction entre l'hydrogène et divers matériaux est de plus en plus étudiée pour comprendre les mécanismes de stockage de $H_2(g)$ en vue de son utilisation en tant que futur vecteur énergétique. Par exemple, des essais de diffusion de neutrons sont réalisés sur des zéolithes (Fu et al., 1999; Mondelli et al., 2006), des graphites intercalés avec du potassium (Purewal et al., 2009) ou des MOFs (Rowell et al., 2005; Yildirim et Hartman, 2005). Le présent travail est donc novateur étant donné que nous n'avons pas trouvé, à l'heure actuelle, d'autres essais de diffusion de neutrons dans des systèmes argile/hydrogène dans la littérature.

b. Premiers résultats

Des expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées à ISIS au *Rutherford Appleton Laboratory* situé dans la région d'Oxford au Royaume-Uni. A ISIS, les neutrons sont produits via une source d'ions H^- (ions hydrogène négatifs avec deux électrons et un proton). Ces ions sont ensuite accélérés à l'aide d'un quadropôle radio-fréquence jusqu'à 37% de la vitesse de la lumière puis introduits dans un synchrotron de 163 m de circonférence et guidés via quatre aimants. Les électrons vont être évacués à l'aide de bandes minces d'alumine, afin de ne garder que les protons dans le synchrotron. Ceux-ci vont être accélérés à l'aide d'un champ électrique radio-fréquence et après 10 000 tours, ils vont atteindre 84% de la vitesse de la lumière. Des protons sont évacués du synchrotron à l'aide des aimants puis lancés sur une cible en tungstène. Les neutrons sont alors produits via la réaction de spallation qui consiste à faire interagir un noyau atomique et une particule incidente (ici les protons) pour donner un élément de masse atomique plus faible et un flux de particules légères (les neutrons dans notre cas). Les neutrons produits sont très énergétiques et vont être ralentis via un modérateur (ici du méthane) puis guidés vers les différents instruments. Les neutrons sont ici produits de façon pulsée.

Les essais se sont déroulés sur le spectromètre MARI. L'énergie des neutrons de cet instrument varie de 20 à 2000 meV. Pour cette expérience, nous allons utiliser une énergie proche de 20 meV. Plus l'énergie utilisée est faible et meilleure sera la résolution dans notre cas.

Pour réaliser les essais de diffusion de neutrons, la masse de l'échantillon doit être préférablement d'un gramme pour les argiles. Les échantillons ont été préalablement séchés à 120°C dans une étuve sous air puis placés dans une boîte anaérobie en présence de silicagel afin d'éviter une réhydratation. Ils sont ensuite stockés dans la boîte anaérobie à ISIS puis placés en boîte à gants sur le site avec une teneur en O₂ inférieure à 10 ppm.

Le premier échantillon analysé est la montmorillonite synthétique sans fer (SM0). $m = 1,9775$ g sont placés dans un sachet en aluminium puis dans une cellule en aluminium ($e = 57$ mm et $d = 39$ mm). Toutes ces précédentes manipulations ont été réalisées en boîte à gants. La cellule est ensuite placée au bout d'une canne de diffusion d'environ un mètre de longueur (photo en annexe du chapitre 6). Dans un premier temps, l'essai est fait à blanc avec l'échantillon et sans hydrogène gazeux à différentes températures. Les conditions expérimentales avec lesquelles est réalisé le blanc doivent être identiques aux conditions des expérimentations. Nous avons choisi de tester six températures : 6, 25, 50, 100, 150 et 300 K. A $T = 6$ K, H₂ sera solide, ainsi on pourra voir si celui-ci est confiné ou non dans la structure argileuse. La température de fusion de l'hydrogène est de 14 K et celle d'ébullition de 20,35 K. Pour les cinq autres températures, l'hydrogène sera donc à l'état gazeux. L'étude de plusieurs températures proches de la température d'ébullition nous permettra de limiter l'agitation moléculaire et ainsi d'optimiser l'observation de H₂ dans la structure. A 300 K, l'agitation moléculaire sera beaucoup plus importante et il est peu probable que l'on puisse observer un signal quasi-élastique. Il faut noter que les essais sont relativement longs, de l'ordre de 16 heures. Après avoir réalisé le blanc, on met l'hydrogène à 40 bar et 300K et on explore les températures choisies. La Figure 41 présente le spectre décrivant le signal quasi-élastique obtenu à $T = 300$ K pour le blanc (courbe verte) et avec l'hydrogène gazeux (courbe rouge). Sur la Figure 42 sont présentés les signaux à $T = 6$ K pour le blanc (courbe noire) et l'essai avec l'hydrogène solide (courbe rouge).

On peut tout d'abord remarquer que le signal obtenu avec l'expérimentation sans hydrogène est bien en dessous du signal avec l'hydrogène. A 300 K, le signal rouge est très diffus, l'agitation moléculaire est trop importante. Cependant on peut bien noter un signal quasi-élastique. Ce signal est plus large que le pic du blanc. Cet élargissement quasi-élastique indique qu'une partie de l'hydrogène diffuse dans la structure. Après l'exploitation des données de ce pic, on pourra en déduire comment l'hydrogène se comporte au sein du matériau, c'est-à-dire quel est son mode de diffusion. Concernant l'essai à 6 K, le signal obtenu est beaucoup plus précis avec l'apparition de deux pics dans la partie inélastique : à 5 et 14,7 meV. Le pic à 14,7 meV correspond à l'énergie rotationnelle de la molécule d'hydrogène. Le déplacement de ce pic indique l'effet de confinement de l'hydrogène à l'intérieur de l'argile. Le pic inélastique à 5 meV doit être lié à l'interaction entre H₂ et le matériau mais son origine est encore inconnue. Les premières interprétations ont indiqué qu'une partie de l'hydrogène reste dans la phase gazeuse et qu'une autre partie est bien confinée dans la structure, soit dans l'espace interfoliaire soit dans les pores du matériau.

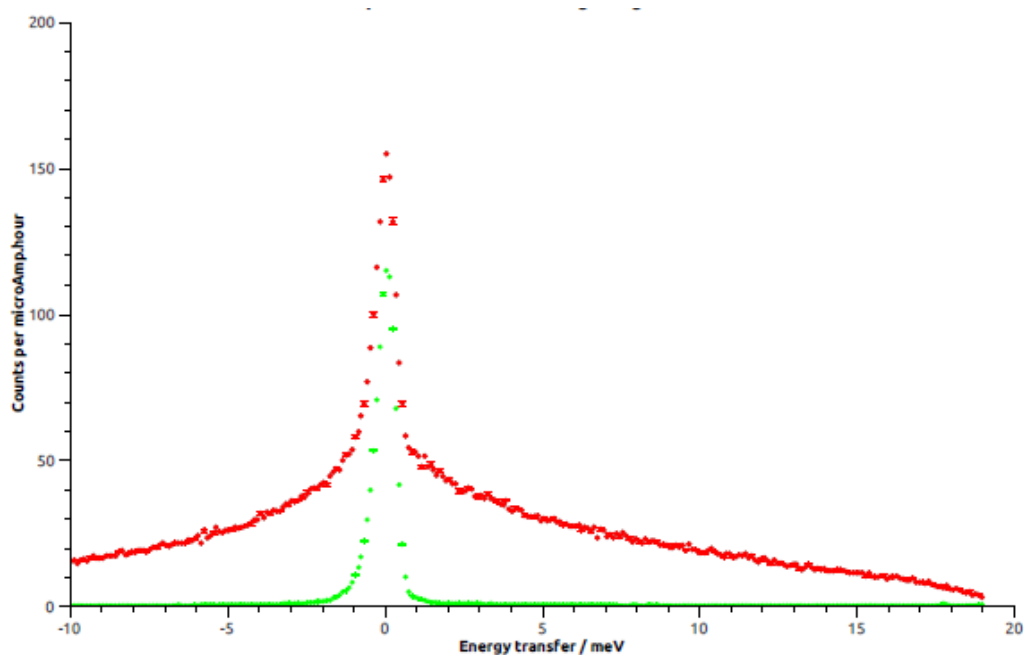


Figure 41 : Spectre obtenu pour l'essai avec la montmorillonite synthétique SM0 à $T = 300$ K pour le blanc (courbe verte) et avec l'hydrogène gazeux à $P = 40$ bar (courbe rouge)

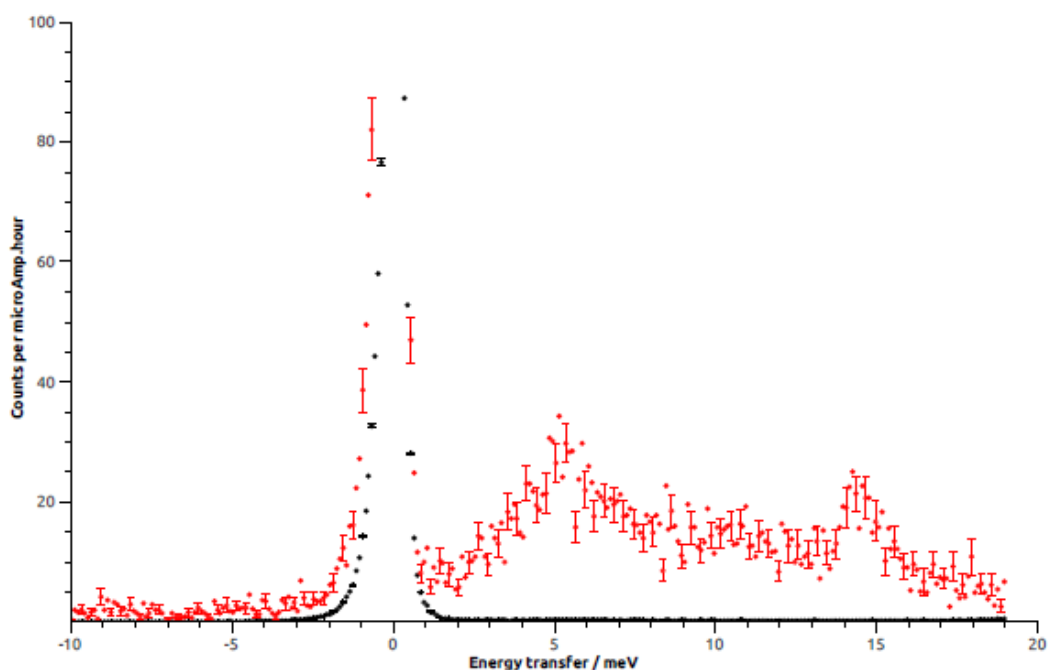


Figure 42 : Spectre obtenu pour l'essai avec la montmorillonite synthétique SM0 à $T = 6$ K pour le blanc (courbe noire) et avec l'hydrogène solide (courbe rouge)

Les essais de diffusion de neutrons sont un outil puissant pour étudier la structure d'un matériau ainsi que le comportement d'un gaz en son sein. L'hydrogène présente une section efficace incohérente très importante et peut donc être analysé via cette technique. Cependant l'analyse des données est très complexe étant donné qu'il faut tenir compte de beaucoup de paramètres tels que par exemple le changement de position de l'hydrogène dans la structure avec la température (en mode ortho ou para (Lovell et al., 2008)). Ces premiers résultats nous

permettent de confirmer le fait que l'hydrogène diffuse bien au sein de la structure et est confiné dans le matériau. Il faudra donc par la suite estimer son mode de diffusion ainsi que son évolution avec la température.

A la vue de nos résultats expérimentaux (Chapitre 5), nous pouvons émettre des hypothèses quant aux caractéristiques de la sorption de l'hydrogène gazeux sur des matériaux argileux. Dans notre gamme de température (25-120°C), celle-ci ne semble pas jouer un rôle prédominant. En effet, on n'observe pas de réelle tendance de sorption entre les trois températures testées pour les échantillons de montmorillonites étudiés. Entre 90 et 120°C, on observe une légère diminution de la quantité sorbée qui indique que le mécanisme de sorption serait en partie contrôlé par de la physisorption. Des mesures d'isothermes d'adsorption de $H_2(g)$ ont été réalisées à 77K et jusqu'à $P_{H_2} = 2$ bar (voir 6.5.2). Ces isothermes présentent une hystérèse pour la majorité des échantillons étudiés (CO_x , CO_x purifié et montmorillonite synthétique SM1), ce qui indique qu'une partie de l'hydrogène sorbé est restée dans le matériau. Cette observation est en accord avec les résultats de réduction du Fe(III) structural et de la discussion du mécanisme de réduction (voir 5.5.2), $H_2(g)$ peut venir interagir avec la surface via une adsorption dissociative pour ensuite réagir avec les atomes de Fe(III) structuraux. Globalement le mécanisme d'interaction de l'hydrogène sur les matériaux argileux semble assez complexe à la vue de sa possible réactivité avec les éléments oxydants. On peut néanmoins supposer que le mécanisme d'interaction sera composé de physisorption et chimisorption via une adsorption dissociative.

6.6. Comparaison entre la sorption de H_2 , CH_4 et CO_2 sur des matériaux argileux

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réalisés sur la sorption de différents gaz, tels que le $CO_2(g)$ et $CH_4(g)$, sur des matériaux argileux. Dans ce paragraphe, une comparaison est réalisée entre des résultats de sorption de la littérature et ceux obtenus au cours du présent travail avec $H_2(g)$. Le Tableau 11 présente un résumé des principaux résultats de sorption de H_2 , CH_4 et CO_2 obtenus à différentes températures et pressions sur des matériaux argileux. Il existe bien évidemment d'autres travaux réalisés sur la sorption de ces gaz sur des matériaux similaires et nous n'en présentons ici qu'une partie qui nous permet de faire une comparaison. Les études présentant des matériaux similaires à nos essais ont été retenues ainsi que des méthodes d'analyses comparables. La majorité des expérimentations ont été réalisées avec des appareils d'adsorption volumétrique à haute pression (50-100 bar) (Busch et al., 2008; Didier et al., 2012 (submitted); Gasparik et al., 2012; Weniger et al., 2010) et basse pression (0-2 bar) (Campos et al., 2008; Gil et al., 2009) contrairement aux essais présentés dans Didier et al. réalisés avec des réacteurs haute pression – haute température et un chromatographe en phase gazeuse (Didier et al., 2012a). On peut également citer l'utilisation de la diffraction des rayons X pour l'étude du gonflement de l'espace interfoliaire des argiles dû à la présence de $CO_2(g)$ (Giesting et al., 2012a). Dans la plupart des références bibliographiques citées dans le tableau, des isothermes de sorption sont mesurés dans un certain domaine de pression. Dans le tableau ci-dessous ne sont reportées que les données à des pressions comparables aux autres essais ou si cette valeur n'est pas facile à déterminer graphiquement, la teneur maximale sorbée est utilisée. Pour une meilleure visualisation des résultats développés dans le Tableau 11, ceux-ci sont également présentés dans la Figure 43.

Tableau 11: Comparaison des résultats de la littérature des essais de sorption de CO₂, CH₄ et H₂ sur des matériaux argileux à différentes T et P (avec w: teneur en eau massique)

<i>Gaz</i>	<i>Echantillon</i>	<i>P_{gaz} (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Saturation</i>	<i>Gaz sorbé (mmol/g)</i>	<i>Gaz sorbé (wt%)</i>	<i>Référence</i>
CO ₂	Marne de Muderong	10	45	Sec et w = 3,34%	0,06	0,26	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Marne de Muderong	50	45	Sec et w = 3,34%	0,29	1,26	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Na-MMT	10	45	Sec et W = 3,4%	0,31	1,36	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Na-MMT	82	45	Sec et w = 3,4%	0,67	2,95	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Ca-MMT	10	45	Sec	0,74	3,26	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Ca-MMT	10	45	W = 9,4 %	0,31	1,36	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Ca-MMT	82	45	Sec	1,6	7,04	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Ca-MMT	82	45	W = 9,4 %	1,26	5,54	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Illite	80	45	Sec	0,4	1,76	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Kaolinite	80	45	Sec	0,2	0,88	(Busch et al., 2008)
CO ₂	Schiste carbonifère	60	35	Sec	1,0 à 1,22	4,4 à 5,37	(Weniger et al., 2010)
CH ₄	Schiste carbonifère	160	45	Sec	≈ 0,76	≈ 1,22	(Weniger et al., 2010)
CH ₄	Schiste noir	100	45	Sec	0,16	0,26	(Gasparik et al., 2012)
CH ₄	Schiste noir	100	65	Sec	0,12	0,19	(Gasparik et al., 2012)
CH ₄	Schiste noir	100	75	Sec	0,10	0,16	(Gasparik et al., 2012)

H ₂	Na-MMT	0,45	90	Sec	0,54	0,11	(Didier et al., 2012a)
H ₂	CO _x	0,45	90	Sec	0,25	0,05	(Didier et al., 2012a)
H ₂	CO _x compact	0,45	-196	Sec	0,30	0,06	Isotherme BET (cf Figure 36)
H ₂	Na-MMT	50	90	Sec	0,99	0,20	(Didier et al., 2012 (submitted))
H ₂	CO _x	50	90	Sec	0,59	0,12	(Didier et al., 2012 (submitted))
H ₂	MMT intercalée avec des polycations de Al	0,45	-196	Sec	0,64 à 0,77	0,13 à 0,15	(Gil et al., 2007)
H ₂	MMT naturelle	0,88	-196	Sec	0,59	0,12	(Campos et al., 2008)
H ₂	MMT intercalée avec des nanoparticules de SiO ₂	0,88	-196	Sec	1,98	0,4	(Campos et al., 2008)

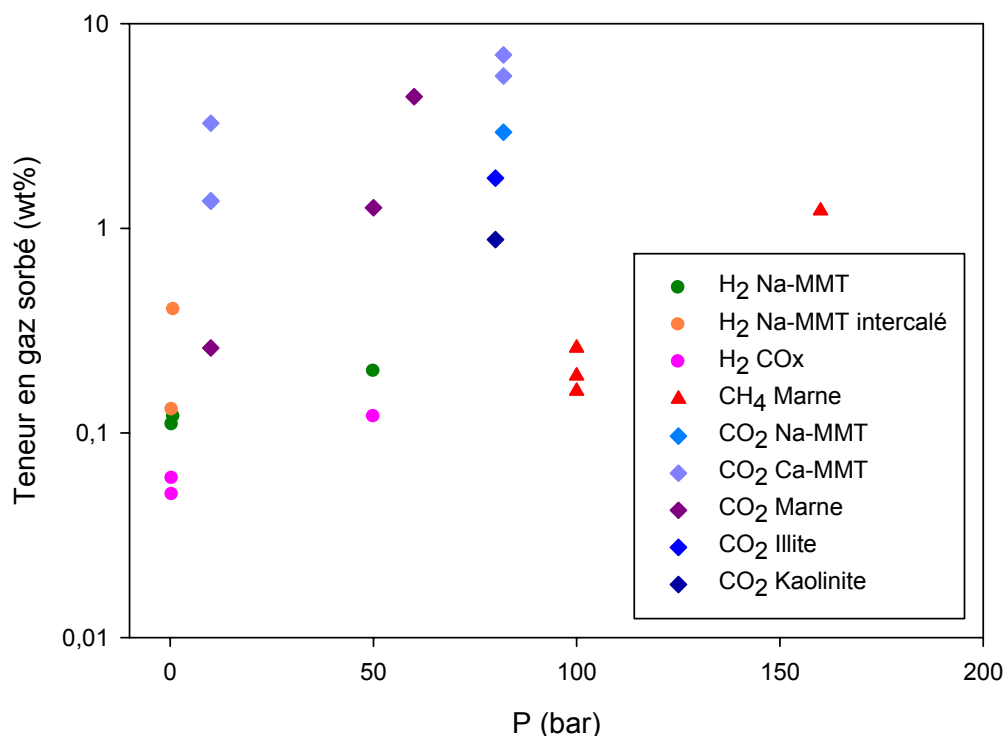


Figure 43 : Evolution des teneurs en gaz sorbé pour H₂, CH₄ et CO₂ avec la pression pour différents matériaux argileux

On peut observer un effet de la pression non négligeable sur la quantité de gaz sorbé sur les différents matériaux. Par exemple, d'après les travaux de Busch et al., on passe de 0,26 wt% à 10 bar à 1,26 wt% à 50 bar pour le même matériau avec du CO₂(g) (Busch et al., 2008). De plus, la sorption du gaz dépend fortement du matériau étudié. Entre différents schistes, on passe de 4,4 wt% à 1,26 wt% pour la sorption de CO₂ et dans des conditions similaires. Pour l'échantillon de Ca-MMT, la teneur sorbée dépend fortement de la saturation en eau du matériau. Plus celui-ci est saturé et moins le gaz se sorbe, ce qui indique une compétition entre l'eau et le gaz pour s'adsorber sur les sites d'adsorption. Vu la difficulté des essais sur des matériaux saturés, la majorité des essais dans la littérature sont réalisés sur des échantillons secs. Globalement le dioxyde de carbone présente une sorption plus importante sur les schistes que le méthane. Gasparik et al. obtiennent des valeurs de sorption inférieures à celle obtenue par Weniger et al. pour le CH₄, cette différence doit certainement provenir du matériau utilisé ainsi que de la pression (Gasparik et al., 2012).

On ne peut faire une réelle comparaison avec nos résultats avec H₂(g) du fait de la différence de pression. On observe une sorption plus faible qui s'explique par la différence de pression et de température. Comparées aux résultats de l'équipe de Gil (Gil et al., 2009), nos valeurs sont du même ordre de grandeur et la différence peut s'expliquer par la température des essais et par l'intercalation des montmorillonites par des polycations d'aluminium qui va permettre d'augmenter la surface spécifique. Cependant, cette différence de sorption ne semble pas trop importante vu la différence de conditions expérimentales. Si l'on compare maintenant les essais de Gasparik et al. et Didier et al. (cf Chapitre 4) réalisés avec la technique du Sievert, les résultats de sorption sont du même ordre de grandeur pour des échantillons d'argilite malgré l'utilisation de deux gaz différents (0,12 à 0,16 wt%) (Didier et al., 2012 (submitted); Gasparik et al., 2012). Enfin les isothermes de sorption réalisés à l'ILL (voir 6.5.2) à 77K pour le COx

compact donnent une valeur très proche de celle obtenue par analyse GC à 90°C pour la même valeur de pression partielle de H₂(g) (0,06 et 0,05 wt%). On pourrait s'attendre à une valeur de sorption plus importante à plus basse température mais il faut noter qu'à 90°C, les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre H₂ et les éléments oxydants du COx (pyrite, Fe(III)...) vont être accélérées, d'où une teneur sorbée plus grande.

Pour conclure quant à la sorption de gaz sur les matériaux argileux, le CO₂ présente une sorption plus importante comparé à H₂ et CH₄. L'hydrogène et le méthane se sorbent tous deux avec une teneur du même ordre de grandeur et ce quelle que soit la pression (Figure 43). Cette adsorption majoritaire pour le dioxyde de carbone peut s'expliquer par la présence de son moment quadripolaire permanent qui va favoriser son interaction avec le matériau étudié. Entre l'hydrogène et le méthane, on pourrait s'attendre à une sorption plus importante pour H₂ étant donné son caractère réducteur qui lui permet d'être impliqué dans des réactions chimiques. Pour faire une réelle comparaison, il faudrait travailler avec les mêmes conditions expérimentales (T, P, saturation et échantillon). Globalement la sorption de ces différents gaz sur les argiles est peu utilisable pour des applications automobiles au vu des teneurs sorbées comparées aux autres matériaux de stockage comme les MOFs, zéolites, nanotubes de carbone... mais peut être utilisé pour le confinement et stockage souterrain de gaz pour des applications stationnaires.

Troisième partie:

Essais de transfert de l'hydrogène à travers
l'argilite du Callovo-Oxfordien

Chapitre 7 : Essais de transfert de l'hydrogène gazeux à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien compacte

Ce chapitre présente les essais de transport de l'hydrogène gazeux à travers des échantillons compacts d'argilite du Callovo-Oxfordien. Dans un premier temps est décrit le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les essais de perméation et de diffusion. Puis seront présentés les différents échantillons de COx utilisés ainsi que leur préparation et conditionnement. Ensuite les tests de perméation seront développés avec l'effet de l'état de saturation et de la température sur les paramètres obtenus. Enfin l'aspect diffusion sera exposé avec notamment son évolution en fonction de diverses conditions expérimentales. Ce chapitre constitue donc une caractérisation du déplacement de l'hydrogène gazeux à travers la couche du Callovo-Oxfordien, ce qui est pratiquement unique dans la littérature.

7.1. Dispositif expérimental

Notre dispositif expérimental est celui de la thèse de Pierre Boulin (Boulin, 2008; Boulin et al., 2008), qui a étudié le transport de l'hélium et, dans une gamme restreinte de paramètres, de l'hydrogène à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien. Ce montage utilise une cellule triaxiale (dite cellule de Hassler) (Figure 44) qui permet d'imposer une pression de confinement à l'échantillon et d'utiliser des pressions en amont ou aval relativement élevées (> 30 bar). La cellule utilisée est composée de titane, matière peu réactive avec l'hydrogène gazeux dans nos conditions de températures et de pressions (Chapitre 3). L'échantillon est placé entre deux frittés en acier inoxydable et est entouré d'une chaussette en caoutchouc naturel imperméable qui permet de le maintenir et d'éviter qu'il soit en contact avec le fluide de confinement. Ce dernier est de l'eau mise sous une pression de 120 bar à l'aide d'une pompe HPLC. L'intérêt de confiner l'échantillon est de mimer au mieux les conditions présentes au sein de la couche géologique du Callovo-Oxfordien, sachant que la pression lithostatique y est effectivement de 120 bar. Le transfert de l'hydrogène gazeux à travers la chaussette en caoutchouc est envisageable. Cependant, un test a été réalisé avec un échantillon imperméable mis sous 50 bar de pression de $H_2(g)$ et aucune fuite n'a été mesurée pendant une durée supérieure à 2 heures. Cette pression imposée est supérieure à la limite haute pour les essais de perméation et 2h à la durée du palier à cette pression la plus haute. Nous allons donc négliger ce transfert à travers la chaussette de confinement au cours des différents calculs. La solubilité de l'hydrogène gazeux dans l'eau est très limitée (Crozier et Yamamoto, 1974; Purwanto et al., 1996). La diffusion de $H_2(g)$ dans le circuit de confinement sera donc également faible.

Les échantillons utilisés proviennent de carottes du COx du laboratoire d'étude souterrain de l'ANDRA et sont préparés sous la forme de cylindres compacts de diamètre 30 mm et d'épaisseur 10 mm. La taille de l'échantillon est imposée par les dimensions de la cellule triaxiale. La préparation de ces échantillons est développée dans les paragraphes suivants.

Le montage expérimental retenu pour les essais de transport est similaire pour les essais de perméation et de diffusion. Les tests impliquant un gradient de pression permettent d'estimer la perméabilité de l'échantillon considéré et ceux impliquant un gradient de concentration donnent accès aux coefficients de diffusion moléculaire. Pour la mesure de la perméabilité au gaz, la méthode choisie consiste à imposer une pression donnée d'hydrogène dans la cavité amont ainsi qu'un flux de gaz inerte en aval et à mesurer la teneur en hydrogène dans la cavité aval à l'aide d'une technique analytique telle que, par exemple, la chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit d'une méthode stationnaire (*Steady-State*) (Dana et Skoczylas, 2002b) qui consiste à attendre la stabilisation du régime avant de noter le débit qui traverse l'échantillon.

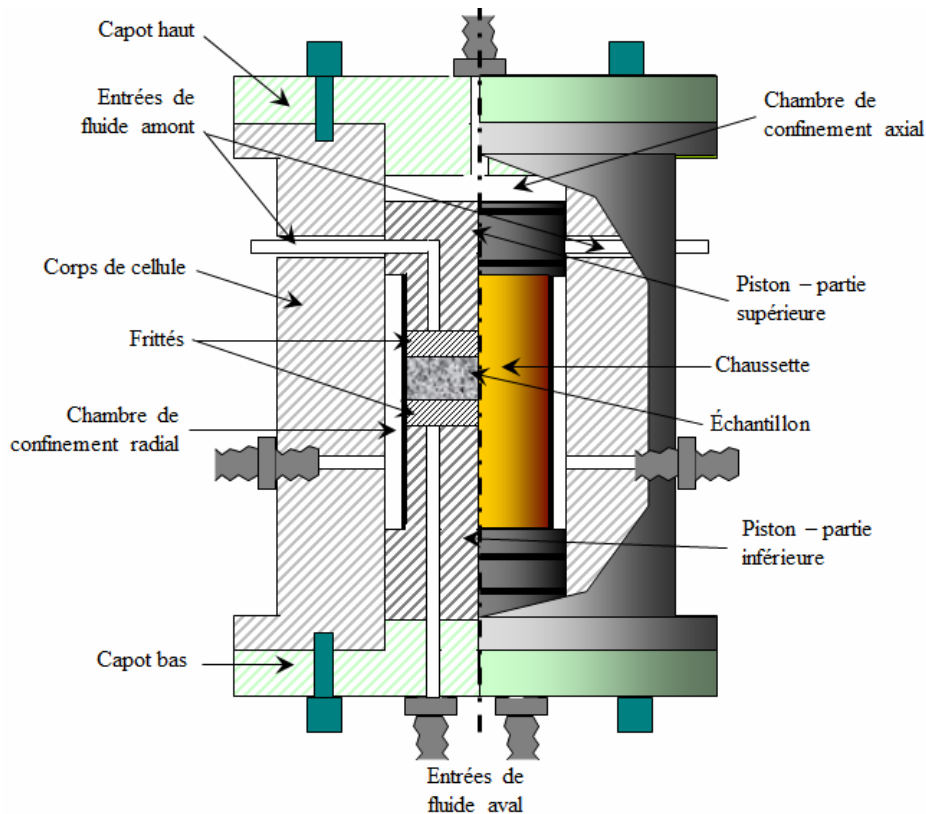


Figure 44 : Schéma de la cellule triaxiale pour les tests de perméation (Boulin et al., 2008)

Notre méthode présente donc la particularité d'utiliser deux gaz pour les essais en perméation et se base sur le phénomène de dilution et de la mesure de la teneur en hydrogène. Cette technique est finalement assez précise et permet de déterminer des coefficients de perméabilité jusqu'à 10^{-24} m^2 contre 10^{-20} m^2 pour les essais classiques en régime stationnaire (Horseman et al., 1999). La précision de la méthode est principalement due à l'utilisation de techniques analytiques adaptées avec des limites de détection basses. Un autre avantage de cette méthode est le temps d'analyse qui est relativement faible. En effet, un essai de transport peut être effectué dans la journée ce qui n'est pas le cas des essais classiques. Concernant les essais de diffusion, deux gaz différents sont également imposés de part et d'autre de l'échantillon avec une pression équivalente et le flux diffusif du gaz amont est déterminé via sa teneur dans le débit aval. Cette méthode nous permet de descendre jusqu'à $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la mesure du coefficient de diffusion.

Par rapport au travail de P. Boulin, le montage a été amélioré en intégrant une résistance chauffante fixée autour de la cellule triaxiale afin de réaliser des essais en température et de bien contrôler la température de l'échantillon, ainsi qu'un chromatographe en phase gazeuse dans le circuit aval qui va permettre des mesures de faibles concentrations en H_2 ($0,2 < x_{\text{H}_2} < 20 \text{ ppm}$) (Tableau 12).

Un schéma simplifié du montage est présenté dans la Figure 45.

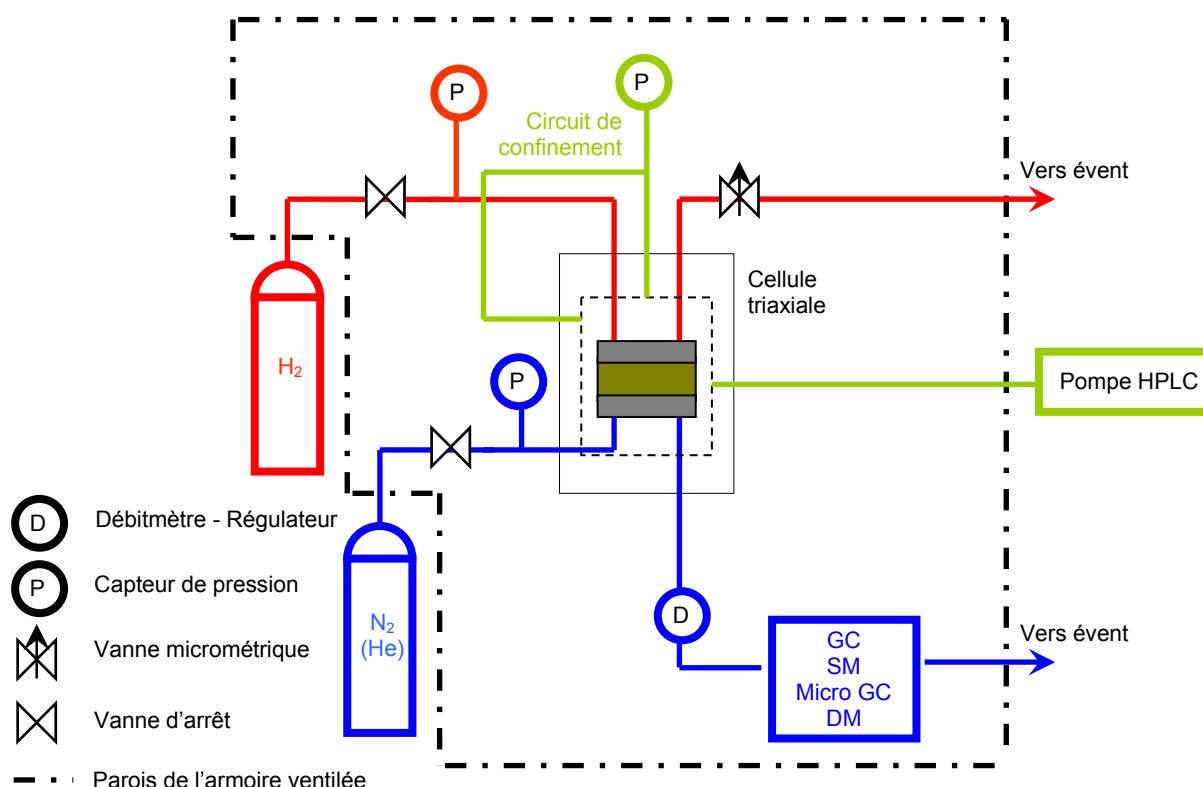


Figure 45 : Schéma simplifié du montage utilisé pour les essais de perméation et de diffusion

Tableau 12: Comparaison des caractéristiques des montages utilisés au cours de la thèse de P. Boulin et de ce travail

	Montage P. Boulin	Montage thèse
Nature du gaz amont	He et H ₂	H ₂
Nature du gaz aval	N ₂	N ₂ et He
Contrôle de T	NON	OUI
Pot humidificateur	NON	NON
Pression de confinement (bar)	90	120
Gamme de pression amont (bar)	1,5 – 50 (He) 1,5 – 18 (H ₂)	1,5 – 50
Gamme de pression aval (bar)	1,5 – 8	1,5 - 8
Humidités relatives testées	T = 20°C et HR = 0, 93, 97, 100%	T = 20°C, HR = 0, 85, 95, 98% T = 90°C, HR = 0, 82, 91%
Techniques analytiques	SM, DM	SM, GC, μ GC, DM

Le principe de l'essai est d'imposer une pression en hydrogène pur dans la cavité amont de l'échantillon et de mesurer le flux d'hydrogène qui est passé à travers l'échantillon via différentes techniques d'analyses telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC Clarus

500, *Perkin Elmer*), la micro GC (3000A, *Agilent*), la spectrométrie de masse (SM, ASM Graph D, *Adixen*), après dilution dans un débit connu de gaz neutre, ou directement via l'utilisation d'un débitmètre massique (DM) (*Analyt MTC*). La technique d'analyse est choisie en fonction des teneurs attendues en hydrogène dans la cavité aval. Le SM présente une limite de détection d'environ 1000 ppm en hydrogène et est utilisé pour des faibles saturations (HR proche de 0%) et des fortes températures ($T = 90^{\circ}\text{C}$). Le GC est doté d'un détecteur PDID (Pulse Discharge Ionization Detector) et présente une limite de détection en hydrogène de 100 ppb. Il est utilisé pour des mesures de teneur en $\text{H}_2(\text{g})$ faible (< 500 ppm) donc pour des fortes saturations ($\text{HR} > 85\%$) et faibles températures ($T = 20^{\circ}\text{C}$). Le micro GC est doté d'une limite de détection de 10 ppm est utilisé pour des mesures intermédiaires. Pour des teneurs importantes en hydrogène, le spectromètre de masse est préféré. Enfin pour les fortes perméabilités, le DM permet de déterminer directement le flux de $\text{H}_2(\text{g})$ traversant l'échantillon. Le gaz vecteur utilisé dans le circuit en aval pour le GC est l'hélium et l'azote pour le micro GC et le SM, étant donné que ces appareils analytiques sont calibrés dans ces mêmes conditions.

Ces appareils sont régulièrement étalonnés (une fois tous les 2-3 mois). L'étalonnage est basé sur la dilution du gaz d'une bouteille étalon (H_2 (2%) dans N_2 , H_2 (100%) pour SM; H_2 (2%) dans N_2 pour micro GC; H_2 (20 et 500 ppm) dans He pour GC) dans un débit de gaz vecteur pour un débit total de 100 sccm. Les gammes explorées sont 5000/100 000 ppm pour SM, 2000/15 000 ppm pour micro GC et 0,2/500 ppm pour GC. Dans ce dernier cas, deux méthodes ont été développées, une avec la gamme 0,2/20 ppm et une avec 50/500 ppm en H_2 . Les droites de calibration des différents appareils sont présentées dans l'annexe du chapitre 7.

Initialement des pots humidificateurs étaient prévus sur les circuits amont et aval de manière à envoyer du gaz légèrement humide sur l'échantillon qui a tendance à se désaturer et principalement au cours des essais en température. Malheureusement leur utilisation a été problématique et a engendré des dégâts au niveau des manomètres détendeurs du fait de la présence d'eau dans les circuits. Nous ne les avons donc pas utilisés au cours des différents essais. Afin de vérifier que l'échantillon ne se désature pas trop au cours des essais, celui-ci est pesé avant et après l'expérimentation. Pour une perte de masse inférieure ou égale à 0,05 g, on considère que la désaturation est acceptable.

La manipulation d'hydrogène pur n'est pas simple d'une part du fait de sa limite d'explosivité assez faible (4%) et d'autre part du fait du caractère fugace de ce gaz, lié à sa petite taille (rayon de covalence proche de 74 pm), qui peut engendrer de nombreuses fuites au niveau du montage. Le dispositif expérimental a donc été testé avec l'hélium qui présente des caractéristiques proches de l'hydrogène sans le risque d'explosivité. Les différents raccords ont été testés à l'aide de «Mille Bulles» (liquide moussant) et du spectromètre de masse en mode renifleur qui présente une limite de détection d'environ 5 ppm en hélium. Le système n'a présenté aucune fuite mesurable avec nos moyens de détection. De plus, pour des raisons de sécurité, le montage utilisé est placé dans une armoire ventilée munie d'un détecteur d'hydrogène. Le principe est d'imposer un débit d'air suffisant pour avoir en continu une teneur en hydrogène inférieure au seuil d'explosivité s'il y a des fuites.

7.2. Echantillons de Callovo-Oxfordien étudiés

Plusieurs carottes d'argilite du Callovo-Oxfordien provenant du laboratoire souterrain de Bure ont été utilisées au cours de ce travail et sont présentées dans le Tableau 13.

A la réception, les carottes sont enlevées de leur cellule de transport (voir annexe Chapitre 7), elles sont ensuite découpées en tranches de dix millimètres d'épaisseur puis en cylindres de trente millimètres de diamètre à l'aide d'une scie à fil. Une photographie d'un échantillon après découpe est présentée dans la Figure 46. Les échantillons sont ensuite pesés puis placés dans des dessiccateurs contenant une solution saline afin de les saturer sous une humidité relative choisie à une température donnée (voir paragraphe 7.3).



Figure 46: Echantillon de COx utilisé pour les essais de transport ($d = 30$ mm et $e = 10$ mm)

Tous les essais ont été réalisés sur des échantillons provenant de forages subhorizontaux en imposant des flux parallèles à la stratification (Tableau 13). Nous avons choisi de nous intéresser aux transferts de gaz parallèles aux stratifications étant donné qu'ils correspondent au cas le plus pénalisant.

Tableau 13 : Inventaire des carottes de COx fournies par l'ANDRA

Carotte	Nom	N° forage	Type Forage	Date forage	Profondeur (m)	Cote	Utilisation
COx EST35058	/	OHZ1301	subhorizontal	22/01/2010	- 490	13m23 – 13m68	Broyée puis placée en boîte à gants Essais de sorption et réduction
COx EST33940	C1	PGZ1012	subhorizontal	19/08/2009	- 490	7m20 – 7m50	Carotte cassée dès sa réception
COx EST33947	C2	PGZ1012	subhorizontal	19/08/2009	- 490	9m80 – 10m10	Essais de perméation et diffusion
COx EST40959	C3	FTP1101	horizontal	04/10/2010	- 490	6m43 – 6m75	Placée en boîte à gants Essais de perméation en atmosphère inerte Essais de sorption et réduction
COx EST42145	C4	POS1601	subhorizontal	30/11/2010	- 490	7m40 – 7m70	Essais de perméation et diffusion Essais de pression résiduelle
COx EST42143	C5	POS1601	subhorizontal	30/11/2010	- 490	6m90 – 7m20	Essais de perméation et diffusion Essais de pression résiduelle Isothermes H ₂ (g) à 77K
COx EST40961	C6	FTP1101	horizontal	04/10/2010	- 490	7m13 – 7m45	Essais de perméation et diffusion

7.3. Saturation des échantillons

Les conditions environnementales, notamment la température, au sein du futur stockage géologique des déchets radioactifs vont varier avec le temps (voir Chapitre 1). Les essais de transport ont ainsi été réalisés à différentes températures variant de 20 à 90°C, température maximale attendue au sein du stockage. Il a donc fallu saturer les échantillons dans ces conditions. La saturation à température ambiante est classique et couramment utilisée. Le principe consiste à utiliser une solution saline, qui placée dans un dessiccateur va générer une atmosphère avec une humidité relative (HR) donnée. Les correspondances entre la nature du sel et l'humidité relative obtenue sont données dans la norme AFNOR ISO 483 (AFNOR, Janvier 2006). Les solutions salines classiques ne peuvent cependant saturer à forte humidité relative ($HR > 80\%$) et forte température ($T > 70^\circ\text{C}$). Pour saturer à 90°C, nous avons trouvé une méthode qui consiste à utiliser des solutions de glycérol à différentes concentrations. Le Tableau 14 indique les différentes solutions utilisées pour obtenir des HR à température donnée.

Tableau 14: Résumé des humidités relatives (HR) utilisées pour les essais de transport

T (°C)	Solutions salines			
20	HR (%)	85	95	98
	Sel	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
T (°C)	Solutions de glycérol			
60	HR (%)	82		91
ou 90	[Glycérol] (wt%)	52		35

Les humidités relatives utilisées sont toutes supérieures à 80% sachant, qu'à part dans la zone endommagée du stockage, la couche géologique sera très proche de la saturation.

Les échantillons sont pesés une fois par semaine et l'équilibre de saturation est supposé atteint lorsque la masse de l'échantillon varie de moins de 1% entre trois mesures successives. En général, la saturation dure au minimum un mois. Des exemples de courbes de prise de masse pour différentes HR sont donnés dans l'annexe du chapitre 7.

Il faut noter que la saturation en température et à forte humidité relative est assez délicate et qu'une grande partie des échantillons se sont fissurés au cours de la saturation. Ceci est dû à l'oxydation de la pyrite qui est accélérée en température (Wiltowski et al., 1987) et cela va engendrer des fissures plus ou moins importantes (photographie en annexe). Nous avons testé deux méthodes pour éviter le développement de fissures et fractures. Tout d'abord les échantillons à saturer ont été placés dans des chaussettes en Viton et entourés de frittés en acier inoxydable de manière à limiter leur expansion latérale et longitudinale (photographie en annexe), mais le résultat n'a pas été concluant. En effet, on ne pouvait utiliser ces chaussettes pour les essais et le fait d'enlever les échantillons du système de maintien fragilisait ceux-ci. Des tests ont également été effectués avec la chaussette en caoutchouc utilisée pour les essais de transport, mais celle-ci se dégradait au contact de l'atmosphère de glycérol pour les températures élevées. Le glycérol est souvent utilisé comme plastifiant dans les latex ou caoutchouc (Carvalho et al., 2003; Rouilly et al., 2004), il présente donc de bonnes affinités

avec les matières organiques. La dernière méthode consistait à placer des anneaux en acier autour des échantillons, anneaux suffisamment fins pour pouvoir être laissés en place pendant les essais (photographie en annexe). Le problème est venu de l'installation des anneaux qui a créé des fissures. Enfin, l'évolution lors de la saturation va fortement dépendre de l'état initial de la carotte. La carotte C2, par exemple, a présenté de nombreuses fissures contrairement aux carottes C4 et C5 qui étaient plus intactes et pour lesquelles la saturation a causé moins de perte d'échantillons. Finalement, nous avons donc décidé de placer les échantillons tels quels dans les dessiccateurs.

Une partie des résultats des essais de perméation et diffusion qui sont présentés par la suite, ont été publiés dans les actes du colloque Transfert 2012 qui s'est déroulé à Lille en mars (N° ISBN: 978-2-915913-28-6) (Didier et al., 2012b). Ces résultats feront également l'objet d'une publication « Hydrogen gas transfer experiments within the Callovo-Oxfordian clayrock » qui sera soumise en fin d'année 2012 à *International Journal of Hydrogen Energy*.

7.4. Tests de perméation

Les essais de perméation consistent donc à imposer un gradient de pression de part et d'autre d'un échantillon préalablement saturé sous une humidité relative donnée. Ces tests vont nous permettre de déterminer les caractéristiques de perméabilité d'un échantillon de Callovo-Oxfordien avec notamment le coefficient de perméabilité effectif k_{eff} et le coefficient de Klinkenberg b_k . Ces données sont utiles pour prévoir le déplacement de l'hydrogène gazeux dans la couche du Callovo-Oxfordien sous l'effet d'un gradient de pression.

7.4.1. Protocole expérimental

Une fois saturé, l'échantillon est pesé puis placé au sein de la cellule triaxiale et l'ensemble est ensuite monté dans le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe 7.1. Avant la mise en place de l'hydrogène gazeux en amont de la cellule triaxiale, le circuit hydrogène est purgé à l'azote ($P \approx 10$ bar) de manière à éliminer toute trace d'air. Lorsque le gaz en aval est $N_2(g)$, un régulateur *Brooks* est utilisé de gamme de débit 2-100 L/h. On utilise pour nos essais, un débit en azote de $Q_{N_2} = 10 \text{ L.h}^{-1} = 2,78 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur peut être modifiée en fonction des conditions expérimentales utilisées. Si par exemple, la teneur en hydrogène mesurée en aval est faible, on pourra diminuer le débit de $N_2(g)$ pour augmenter cette teneur et la mesurer plus précisément. Si le gaz aval est l'hélium, un régulateur *Analyt-MTC* de gamme 0-10 sccm est utilisé avec $Q_{He} = 10 \text{ sccm}$ soit $1,67 \cdot 10^{-7} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur de débit nous permet d'être plus précis dans les mesures de teneurs en $H_2(g)$ faible (< 5 ppm) au prix d'un temps de réponse plus long (60 minutes en moyenne) au niveau du GC.

La relation entre le flux molaire N_{H_2} et la concentration en hydrogène x_{H_2} est donnée par l'expression suivante:

$$N_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{SV_{H_2}} = \frac{x_{H_2}}{1 - x_{H_2}} \frac{Q_{aval}}{SV_{H_2}} \quad (59)$$

avec V_{H_2} : volume molaire de $H_2(g)$ dans les conditions TPN ($0,02243 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Les essais sont réalisés en plusieurs étapes :

- Mise en place du balayage du gaz inerte en aval. Pour les essais de perméation, la pression en aval est gardée constante proche de **1,5 bar**.
- Mise en pression du circuit amont avec une pression en hydrogène qui varie de 2 à 35 bar. On maintient un léger balayage, réglé via une vanne micrométrique de manière à garder de l'hydrogène pur en amont et à avoir une pression stable dans le temps.
- Attente du régime stationnaire. Cette étape dépend fortement de la saturation de l'échantillon et de son état de fissuration. Pour des échantillons sains saturés sous HR = 98%, on peut attendre la stabilisation du régime plus de deux heures. Pour des échantillons moins saturés, celle-ci se fait en moins de 15 minutes.
- Mesure de la fraction molaire en H₂(g) qui a traversé l'échantillon (x_{H2} (ppm)).
- Augmentation de la pression en amont. Les pressions de H₂(g) utilisées sont les suivantes : **2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 bar**.
- Une fois l'ensemble des mesures fini, l'hydrogène dans le circuit est évacué et balayé par de l'azote.
- Démontage de la cellule
- Pesée de l'échantillon.

On considère que le régime permanent est atteint lorsque la mesure des différents appareils est constante: pour le GC et le micro GC, différence inférieure à 1% entre trois ou quatre mesures successives. Pour les analyses avec le spectromètre de masse, on attend une stabilisation visuelle du flux d'hydrogène mesuré, de même qu'avec le débitmètre massique.

La gamme de pression utilisée pour les essais de perméation est essentiellement fixée par la contrainte de durée. En effet, pour des raisons de sécurité nous ne pouvions laisser la bouteille d'hydrogène ouverte en l'absence d'opérateur, il était donc nécessaire de finir l'essai en un jour. L'ensemble des dix valeurs de pressions amont testées (2 à 35 bar) était compatible avec cette durée. Il aurait cependant pu être intéressant de réaliser des mesures à des pressions supérieures à 35 bar et notamment pour augmenter la précision sur la mesure du coefficient de perméabilité effectif.

Après essai, les échantillons ont été placés dans un dessiccateur contenant de l'eau ultra-pure de manière à les saturer sous HR = 100%, puis pesés. Une fois la saturation finie, ils ont été ensuite séchés dans un dessiccateur contenant du silica gel et sous 90°C. Les masses obtenues nous ont permis d'estimer la saturation réelle des échantillons avant essai via l'expression suivante :

$$\theta = \frac{m_{\text{exp}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}} \quad (60)$$

avec θ : saturation (/)

m_{exp} : masse de l'échantillon à HR donnée (kg)

m_{sec} : masse de l'échantillon sec (kg)

m_{sat} : masse de l'échantillon après saturation à HR = 100% (kg)

7.4.2. Exploitation des résultats

Le coefficient de perméabilité se détermine à l'aide de la loi de Darcy qui relie le flux visqueux à la différence de pression appliquée de part et d'autre du matériau poreux. Si on considère le régime stationnaire atteint, le flux molaire d'hydrogène N_{H_2} est alors constant et on peut ainsi calculer la perméabilité apparente k_a définie par l'équation (18) du chapitre 2 et rappelée ici :

$$k_a = \frac{2N_{H_2} e \mu_{H_2} RT}{(P_1^2 - P_2^2)} \quad (18)$$

avec $\mu_{H_2} = 8,95 \cdot 10^{-6}$ Pa.s à $T = 25^\circ\text{C}$ et $1,01 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à $T = 90^\circ\text{C}$ pour $P = 1\text{atm}$ (AirLiquide, 1976).

A la vue de l'équation (19) du chapitre 2, nous avons choisi de représenter l'évolution de cette perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne ($P_m = \frac{P_1 + P_2}{2}$) (Wu et al., 1998), méthode également employée par Pierre Boulin (Boulin, 2008). Lorsque la diffusion est négligeable (à forte pression amont), les points doivent s'aligner selon une droite qui nous permettra d'obtenir les paramètres de Klinkenberg. L'ordonnée à l'origine correspond à k_{eff} et la pente de la droite au produit $b_k k_{\text{eff}}$.

La Figure 47 présente un exemple de courbe de perméabilité, obtenue pour un échantillon de COx EST42145 sec à $T = 90^\circ\text{C}$. On remarque en effet que le graphique présente deux zones bien distinctes, la première située à forte pression moyenne (> 5 bar soit $1/P_m < 3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$) qui correspond à la droite de Klinkenberg. Sur cet exemple, on obtient les paramètres de Klinkenberg suivants : $k_{\text{eff}} = 5,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ et $b_k = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Pour des faibles pressions (< 5 bar soit $1/P_m > 3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$), on observe une déviation par rapport à cette droite due au phénomène de diffusion moléculaire qui vient s'ajouter à l'advection et liée à l'utilisation de deux gaz différents en amont et en aval (hydrogène et azote dans cet exemple).

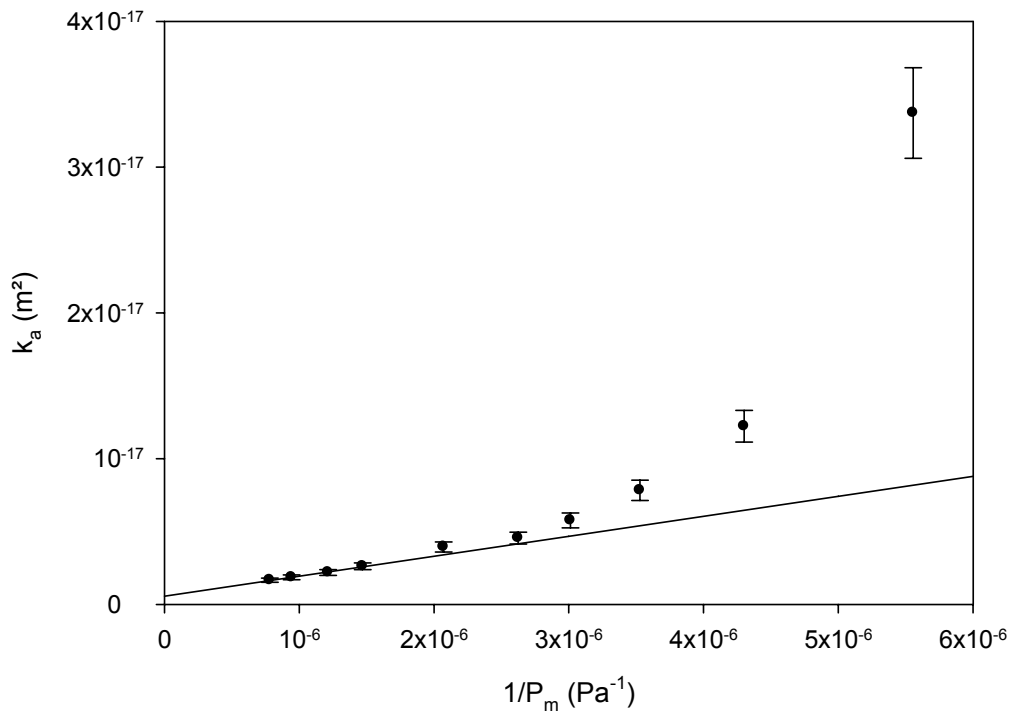


Figure 47: Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m pour un échantillon sec de COx EST42145 à 90°C et avec une pression aval $P_{N_2} = 1,5$ bar

Ce phénomène observé aux faibles pressions est assez complexe puisqu'il fait intervenir de manière indissociable à la fois advection et diffusion. A l'inverse, lors des essais ne mettant en œuvre qu'un seul gaz (mesure directe avec un débitmètre massique), il n'y a plus d'effet de la diffusion moléculaire et les points k_a en fonction de $1/P_m$ s'alignent tous selon une droite (voir Figure 49).

Pour certains échantillons, la droite obtenue à fortes pressions ne permet pas de déterminer les paramètres de Klinkenberg. La Figure 48 présente l'évolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour un échantillon de COx EST42143 à $T = 20^\circ\text{C}$ et avec une saturation $\theta = 0,94$.

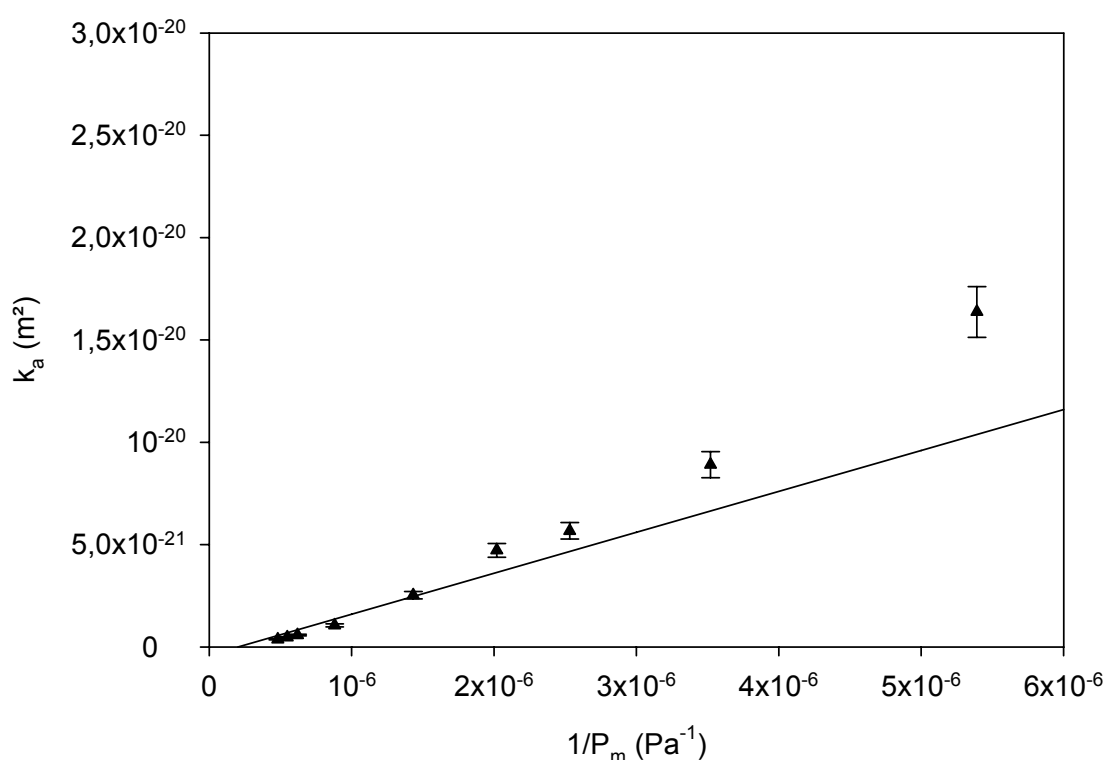


Figure 48 : Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m pour un échantillon de COx EST42143 saturé sous HR = 98% ($\theta = 0,94$) à 20°C et avec une pression aval $P_{He} = 1,6$ bar

En réalisant une régression linéaire aux fortes pressions, on obtient une valeur de perméabilité effective et de coefficient de Klinkenberg négatives ($k_{eff} = -4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ et $b_k = -5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$). Le modèle de Klinkenberg est normalement adapté à nos mesures du fait du matériau utilisé qui présente une large gamme de micropores. Ce résultat incorrect peut cependant être du au milieu poreux de cet échantillon qui peut présenter une distribution de taille de pores plus grande que les autres, d'où un libre parcours moyen des molécules qui est inférieur au diamètre moyen des pores. Cette hypothèse semble néanmoins peu probable, sachant que dans ce cas tous les points du graphique devraient être sur une même horizontale. On peut également supposer une erreur expérimentale au niveau des mesures de la teneur en $H_2(g)$ en sortie. Cependant, l'analyse a été réalisée à l'aide du chromatographe en phase gazeuse qui présente une bonne précision pour des faibles valeurs de x_{H_2} . On peut donc écarter l'erreur sur la mesure. L'état de saturation de l'échantillon peut également jouer un rôle dans l'interprétation des données. Cet échantillon semble présenter une assez forte saturation à la vue des valeurs de perméabilité apparente obtenues ($< 10^{-20} \text{ m}^2$). Enfin la durée d'attente entre chaque valeur de pression n'a peut-être pas été suffisante bien que la teneur en H_2 ait semblé constante. Le régime stationnaire doit mettre plus de temps pour se stabiliser du fait de la forte saturation de l'échantillon ($\theta = 0,94$). L'explication de ce phénomène semble assez complexe et les hypothèses sur l'incertitude des mesures et sur la non atteinte du régime stationnaire semblent les plus probables.

Il faut noter que le choix des points pour le tracé de la droite n'est pas toujours évident. La prise en compte ou non d'un point va modifier les valeurs obtenues de k_{eff} et b_k . De manière générale, on choisit le plus grand nombre de points aux fortes pressions qui donnent

des valeurs de k_{eff} et b_k cohérentes. Cependant, dans certains exemples, quels que soient les points utilisés on a toujours obtenu des valeurs négatives. Ces essais n'ont évidemment pas été utilisés par la suite.

7.4.3. Incertitudes

a. Evaluation des incertitudes expérimentales

Afin d'évaluer au mieux la fiabilité des valeurs obtenues du coefficient de perméabilité apparent, il est nécessaire de déterminer leurs incertitudes. Pour cela, nous allons énumérer dans ce paragraphe les erreurs expérimentales à prendre en compte dans le calcul de ces incertitudes.

Tout d'abord, nous pouvons citer la précision des appareils de mesure tels que les capteurs de pression, le thermocouple, le régulateur de débit, le pied à coulisse numérique utilisé pour mesurer la dimension de l'échantillon ou encore l'appareil analytique pour la mesure de la teneur en hydrogène. Tous ces appareils sont susceptibles d'induire une erreur sur le résultat final. La mesure de la température est imposée par le thermocouple et la température de l'armoire est régie par une circulation venant de l'air extérieur. Pour les essais à température ambiante, l'incertitude sur la température est estimée à $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ pour les essais à 60°C et $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ pour les expérimentations à 90°C .

Concernant les capteurs de pressions, la majorité étant neufs, l'incertitude pour les mesures de pression est de $\pm 0,01$ bar pour $P < 20$ bar et $\pm 0,1$ bar pour $P > 20$ bar.

Il en est de même pour la mesure du débit de balayage du gaz aval qui est réalisée via des régulateurs étalonnés récemment par le constructeur. On estime que $\Delta Q = 1\% Q$ (pleine échelle) d'après les données du constructeur.

La mesure des dimensions de l'échantillon se fait à l'aide d'un pied à coulisse numérique. L'incertitude sur la mesure de l'épaisseur et du diamètre de l'échantillon est considérée proche de 3%.

Enfin la détermination de la teneur en hydrogène en aval de la cellule x_{H_2} se fait via un appareil analytique tel que GC, micro GC ou SM. Les chromatographes en phase gazeuse sont plus précis que le spectromètre de masse avec une incertitude estimée à 2% pour les deux types de GC. Concernant le spectromètre de masse, celui-ci présente une incertitude plus importante, que l'on prend égale à $\pm 5\%$. Ces incertitudes sont évaluées avec l'utilisation d'une bouteille étalon en mesurant la dispersion des valeurs expérimentales autour de la valeur théorique. Dans certains essais, nous avons mesuré directement le flux en hydrogène (Q_{H_2}) via un débitmètre massique. L'erreur sur cette valeur est donnée par le constructeur et est considérée de l'ordre de 1% (pleine échelle).

Concernant les différentes grandeurs présentes dans le calcul de k_a , on peut citer la constante des gaz parfaits R pour laquelle on néglige l'incertitude et la viscosité du gaz μ_{H_2} . Cette dernière est dépendante de la température via la loi de Sutherland (20). Dans le calcul de l'incertitude, il faut donc tenir compte de la variation de la viscosité avec la température.

Toutes ces erreurs sont prises en compte dans le calcul de l'incertitude du coefficient de perméabilité apparent k_a . Il existe cependant des incertitudes que l'on n'inclut pas dans le calcul telles qu'en particulier les possibles fuites du système. Dans le cas de notre montage, seules les fuites dans la partie aval vont avoir un impact sur le calcul des paramètres de transport. On peut également citer les fuites possibles via la chaussette en caoutchouc utilisée

pour le confinement de l'échantillon. Cependant nous avons souligné précédemment que ces fuites étaient négligeables dans notre échelle de temps et de pression.

b. Calcul de l'incertitude sur la mesure de k_a

Le coefficient de perméabilité apparent est calculé à l'aide de l'équation (18). Cette équation fait intervenir le flux molaire de l'hydrogène gazeux, N_{H_2} calculé grâce à l'expression (59).

En remplaçant l'expression de N_{H_2} dans celle du coefficient de perméabilité apparent et en utilisant la loi de Sutherland pour le calcul de la viscosité (20), on obtient l'expression suivante pour l'incertitude sur k_a :

$$\Delta k_a = k_a \sqrt{\left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{H_2}}{x_{H_2}(1-x_{H_2})}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_{aval}}{Q_{aval}}\right)^2 + \frac{4(P_1^2 \Delta P_1^2 + P_2^2 \Delta P_2^2)}{(P_1^2 - P_2^2)^2} + \left(\frac{5}{2T} - \frac{1}{S_h + T}\right)^2 \Delta T^2} \quad (61)$$

avec comme hypothèse : $\Delta S_h = \Delta T_o = 0$ (d'après les constantes de la loi de Sutherland)

Ce calcul utilise la loi classique de propagation des incertitudes. Cette relation est valable pour des variables indépendantes, ce qui est le cas ici. Elle est utilisable dans le cas de la mesure de la teneur en H_2 (x_{H_2}) c'est-à-dire lors de l'utilisation des techniques analytiques (GC et SM). L'utilisation du débitmètre massique nous donne une mesure directe du flux d'hydrogène Q_{H_2} passant à travers l'échantillon. Dans la formule (61), on va donc tenir compte de ΔQ_{H_2} et non des incertitudes sur x_{H_2} et Q_{aval} . L'incertitude obtenue dans les deux cas est de +/- 10% en moyenne. Les barres d'erreur sur les Figure 47 et Figure 48 sont calculées de cette manière.

Une incertitude sur les paramètres de Klinkenberg k_{eff} et b_k est également calculée. Elle est obtenue en traçant deux nouvelles droites de Klinkenberg aux fortes pressions en tenant compte de l'incertitude calculée sur les valeurs du coefficient de perméabilité apparent. Ces droites vont nous donner deux valeurs de k_{eff} et b_k et ainsi une incertitude sur ces données.

7.4.4. Effet de la température

Les conditions au sein du futur stockage géologique vont évoluer (ANDRA, 2005) comme notamment la saturation et la température au voisinage des colis de déchets. La saturation va varier de 80 à 100% et la température va présenter un maximum de 90°C obtenu assez rapidement après la fermeture du stockage. A la vue de ces évolutions, il est fondamental d'estimer l'effet de la saturation et de la température sur la perméabilité au gaz de la couche géologique. Ce paragraphe présente l'effet de la température sur la perméabilité à l'hydrogène gazeux à saturation nulle.

Trois températures ont été testées (23, 60 et 90°C). La Figure 49 présente l'évolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de $1/P_m$ pour un échantillon sec de COx. Pour cet essai, les flux d'hydrogène ont pu être mesurés directement à l'aide d'un débitmètre massique de gamme [0-100] sccm.

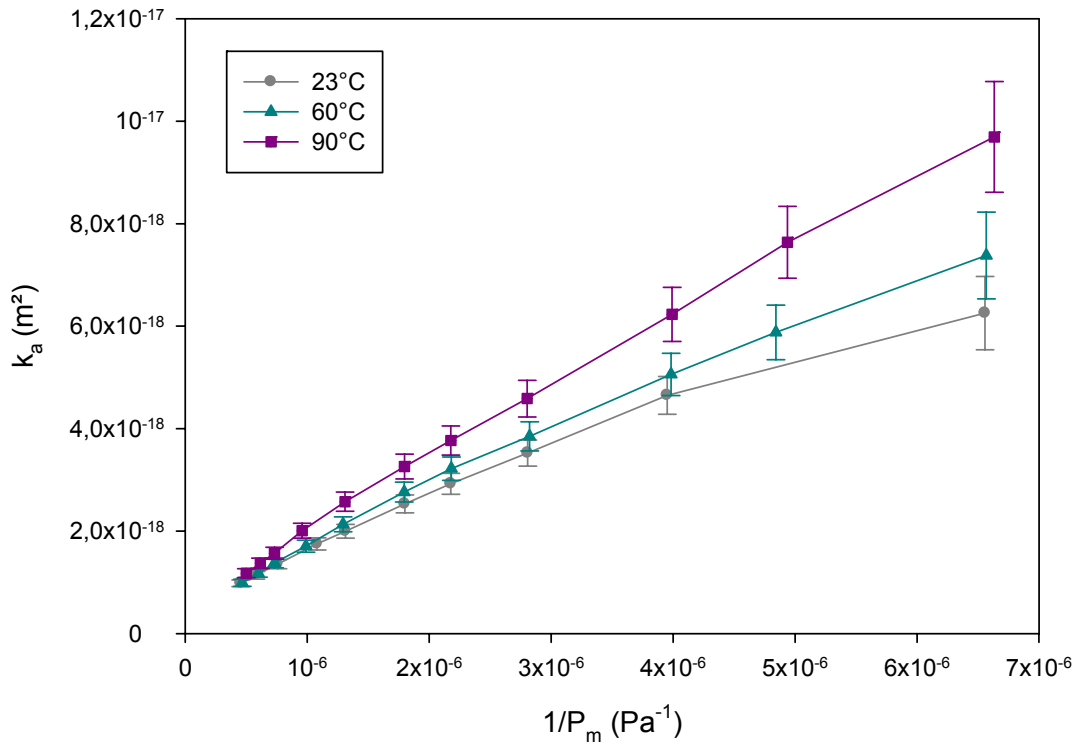


Figure 49: Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m (Pa^{-1}) pour un échantillon sec de COx EST42143 pour différentes températures ($T = 23, 60$ et 90°C) avec $P_{\text{aval}} = P_{\text{atmosphérique}} = 1$ bar

Cet essai a mis en jeu un seul gaz. Le phénomène de diffusion moléculaire étant donc inexistant, on devrait obtenir une droite dont les caractéristiques permettent d'obtenir le coefficient de perméabilité effectif k_{eff} et la constante de Klinkenberg b_k (Tableau 15). On peut noter que les points ne sont pas parfaitement alignés et essentiellement à basse température (23°C) mais à la vue des barres d'erreur cette variation n'est pas significative.

Sur la Figure 49, on peut remarquer un effet plus marqué de la température aux faibles pressions ($P_{\text{H}_2} < 4$ bar soit $1/P_m > 4 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$). Plus la température augmente et plus k_a est important. Pour une pression amont de 2 bar, le coefficient de perméabilité apparent passe de $6,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (23°C) à $7,4 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (60°C) puis $9,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (90°C). Puis cette différence diminue avec l'augmentation de la pression (Figure 50).

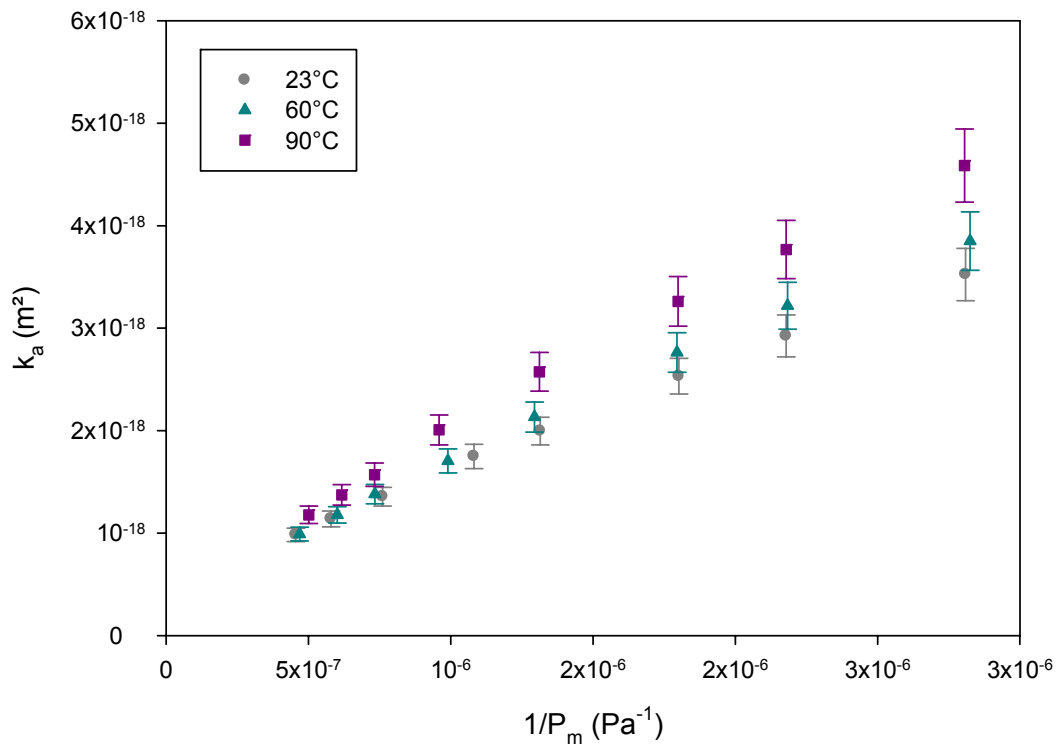


Figure 50 : Evolution du coefficient de perméabilité apparent k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_m (Pa^{-1}) pour un échantillon sec de COx EST42143 pour différentes températures ($T = 23, 60$ et 90°C) avec $P_{\text{aval}} = 1$ bar (zoom sur la partie hautes pressions)

Tableau 15 : Valeurs des paramètres de Klinkenberg k_{eff} et b_k à différentes T pour un échantillon sec de COx EST42143

T ($^\circ\text{C}$)	23	60	90
k_{eff} (m^2)	$(5,8 \pm 2,6) \cdot 10^{-19}$	$(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-19}$	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-19}$
b_k (Pa)	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^6$

Le coefficient de perméabilité effectif k_{eff} calculé à partir de ces essais en température (Tableau 15) ne varie pas significativement avec la température testée. On obtient un k_{eff} proche de $6,1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (moyenne des trois valeurs). Ce résultat est explicable car le coefficient de perméabilité effectif ne dépend en principe que du réseau poreux où s'écoule le fluide et donc pas de la température.

D'après la relation (33), le coefficient de Klinkenberg est proportionnel au coefficient de diffusion de Knudsen D_k et à la viscosité du gaz μ et est inversement proportionnel à k_{eff} . Le coefficient de diffusion de Knudsen est proportionnel à \sqrt{T} (30) de même que, sensiblement, la viscosité (20). Concernant le coefficient de perméabilité effectif, nous venons de confirmer que celui-ci est indépendant de T . On peut donc considérer que b_k doit être proportionnel à T , c'est le paramètre de Klinkenberg qui sera le plus sensible à la température. On peut effectivement remarquer que b_k semble augmenter avec la température et même

proportionnellement à T à la vue des résultats à 23 et 90°C. Cependant les incertitudes sont trop grandes pour que l'effet de la température soit significatif.

Ces résultats permettent de conclure que le paramètre de température n'aura pas une très grande influence sur la perméabilité de l'hydrogène gazeux au sein de la couche du Callovo-Oxfordien dans les gammes de température attendues dans le stockage et ses environs.

7.4.5. Effet de l'humidité relative

Au cours de ce travail, nous avons saturé les échantillons sous différentes valeurs d'humidité relative (cf 7.3) variant de 0 à 98% à 23°C et de 0 à 91% à 90°C. Quatre essais ont également été effectués avec $HR = 0\%$ et $T = 60^\circ\text{C}$. La Figure 51 présente l'évolution du coefficient de perméabilité effectif k_{eff} avec l'humidité relative sous laquelle l'échantillon a été saturé. Les données de cette figure sont présentées dans l'annexe du chapitre 7. La saturation réelle n'a pas pu être déterminée pour tous les échantillons, étant donné que certains ont été fragilisés ou abîmés au cours de leur manipulation et des essais de perméation, en particulier à 90°C pour lesquels la saturation des échantillons n'a pu être évaluée. Les saturations obtenues pour les essais à 23°C sont présentées dans le tableau de l'annexe du chapitre 7. Le graphique suivant est donc présenté en fonction de l'humidité relative et non de la saturation.

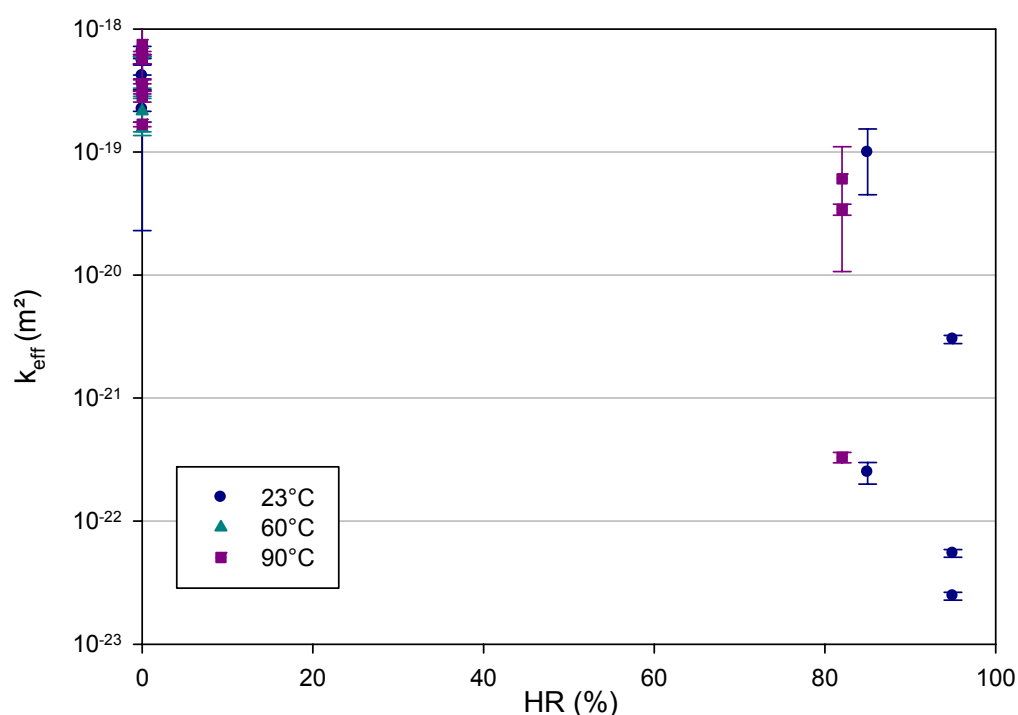


Figure 51 : Evolution du coefficient de perméabilité effectif k_{eff} (m^2) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C)

Pour une saturation de l'échantillon sous une humidité relative $HR = 0\%$ soit une saturation θ proche de 0, quelle que soit la température utilisée on obtient des coefficients k_{eff} du même ordre de grandeur (en moyenne de $3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$). Ces mesures à saturation nulle ont été réalisées sur un certains nombres d'échantillons différents, ce qui laisse donc envisager que

ceux-ci sont à peu près homogènes. Cette remarque sur la non-dépendance de k_{eff} avec la température a été également soulignée dans le paragraphe précédent.

Si on se base ensuite sur les essais à température ambiante (23°C), on peut remarquer que plus l'humidité relative augmente (donc plus la saturation de l'échantillon est importante) et plus k_{eff} diminue. En valeurs minimales, on passe de $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour HR = 0% à $2,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ pour HR = 85% ($\theta = 0,64$) et $2,5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ pour HR = 95% ($\theta = 0,85$). On observe la même évolution à 90°C, on passe de $3,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour HR = 0% à $3,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ pour HR = 82%. Il faut noter qu'aucune valeur de k_{eff} n'a pu être mesurée pour HR = 91% à 90°C du fait de la fragilisation des échantillons au cours de la saturation à cette forte valeur de HR et haute température. Lorsque l'on sature un milieu poreux en eau, les pores de petites tailles (micropores) se remplissent en premier suivi des mésopores. Plus le milieu est saturé et plus le déplacement des molécules est difficile d'où une perméabilité plus faible. Pour une humidité relative donnée, on peut remarquer une forte hétérogénéité dans les valeurs de k_{eff} . Pour les essais à 23°C et sous HR = 85%, k_{eff} passe de $9,9 \cdot 10^{-20}$ à $2,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ avec une saturation égale à 0,67 et 0,64 respectivement. L'échantillon le moins saturé présente la perméabilité la plus faible. Pour les essais de perméation à 90°C et HR = 82%, on obtient également des valeurs hétérogènes ; $6,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, $3,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ et $3,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$. A noter que les deux premiers échantillons ont été saturés sous air alors que l'échantillon qui présente un $k_{\text{eff}} = 3,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ a été saturé dans une cellule sous atmosphère d'azote (cf Chapitre 9). D'autres auteurs observent également ce comportement, par exemple Pierre Boulin (Boulin, 2008) obtient une différence jusqu'à deux ordres de grandeurs pour une même valeur de HR.

Nous avons noté que pour une humidité relative proche de 0, les valeurs obtenues pour le coefficient de perméabilité effectif sont toutes dans la même gamme de valeur (proche de $3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) alors que pour une humidité relative plus importante, on observe une dispersion au niveau des valeurs de k_{eff} . Nous pouvons émettre des hypothèses pour expliquer ce comportement: tout d'abord les échantillons utilisés peuvent être hétérogènes. Cependant la remarque à saturation nulle nous indique le contraire. Ensuite le coefficient k_{eff} est très sensible à forte HR et ceci est en accord avec la Figure 12 du chapitre 2 pour laquelle on a remarqué que la perméabilité relative au gaz varie fortement au voisinage des fortes saturations. Le moindre changement dans la saturation va induire une variation de k_{eff} . La différence pourrait donc provenir d'une mauvaise connaissance de la saturation réelle. Cependant cette hypothèse ne pourrait pas rendre compte de deux ordres de grandeur de différence, d'autant plus que l'on a remarqué que pour une saturation réelle proche (0,67 et 0,64 à 23°C), k_{eff} varie fortement. On peut supposer également une désaturation inégale des échantillons au cours de l'expérimentation mais ceci devrait s'observer sur les courbes du coefficient de perméabilité apparent avec l'inverse de la pression moyenne, ce qui n'est pas le cas. Enfin les échantillons ont pu être endommagés par les manipulations (découpe, montage, saturation...). Cette hypothèse semble vérifiée sachant qu'après avoir saturé un échantillon sous atmosphère inerte, celui-ci présente une perméabilité effective plus faible. La saturation en atmosphère inerte a permis d'éviter l'oxydation de la pyrite et donc de conserver « intact » l'échantillon.

L'évolution du coefficient de Klinkenberg b_k avec l'humidité relative à différentes températures est présentée Figure 52.

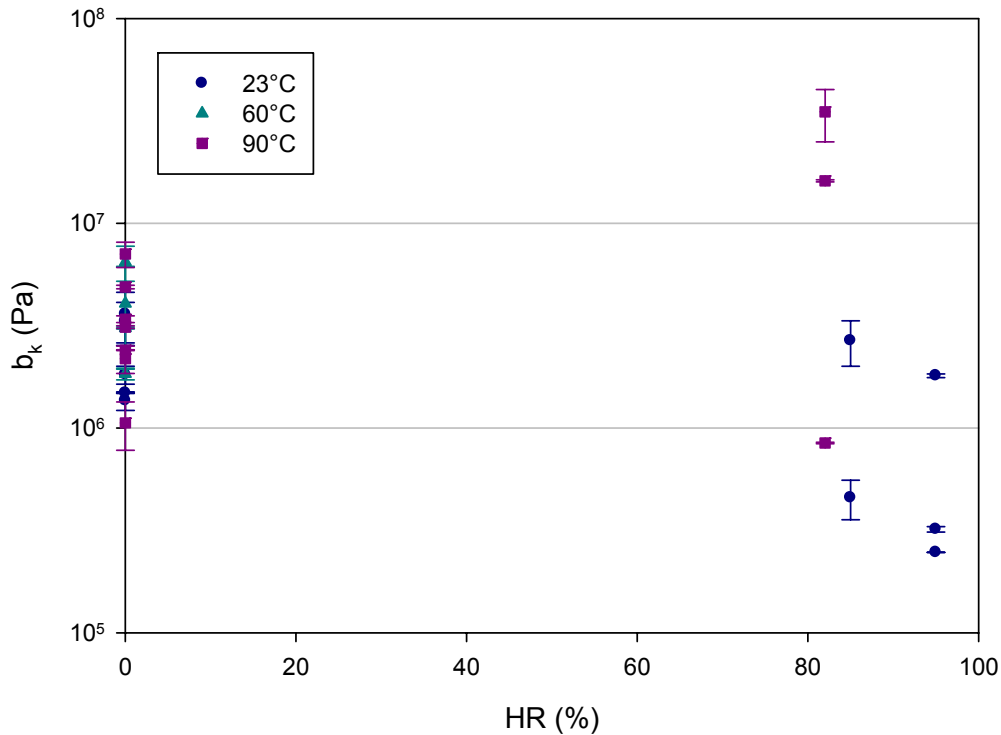


Figure 52 : Evolution du coefficient de Klinkenberg b_k (Pa) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C)

De même que pour le coefficient de perméabilité effectif, b_k tend à diminuer avec la saturation de l'échantillon. Cependant cette variation est limitée et globalement, la valeur du coefficient de Klinkenberg reste proche de 10^6 Pa. Les valeurs obtenues sont assez décorellées. En effet ce coefficient est calculé comme le rapport de la pente de la droite de Klinkenberg et de k_{eff} , il va donc récupérer les fluctuations de ces deux paramètres. b_k dépend principalement de la structure poreuse et de la température pour certains gaz (Wu et al., 1998). Comme pour les essais de perméation, cette différence peut également s'expliquer en partie par le fait que les échantillons ont pu être endommagés au cours des différentes manipulations d'où la formation, au cours de la saturation, de chemins de gaz différents.

D'après l'équation (33), on peut calculer le coefficient de diffusion de Knudsen à partir des valeurs de coefficient de perméabilité effectif et du paramètre de Klinkenberg. La Figure 53 présente l'évolution du coefficient de diffusion de Knudsen D_k avec l'humidité relative utilisée pour saturer les différents échantillons à différentes températures (23, 60 et 90°C). Le calcul des incertitudes correspondantes est détaillé dans le paragraphe 7.5.3.

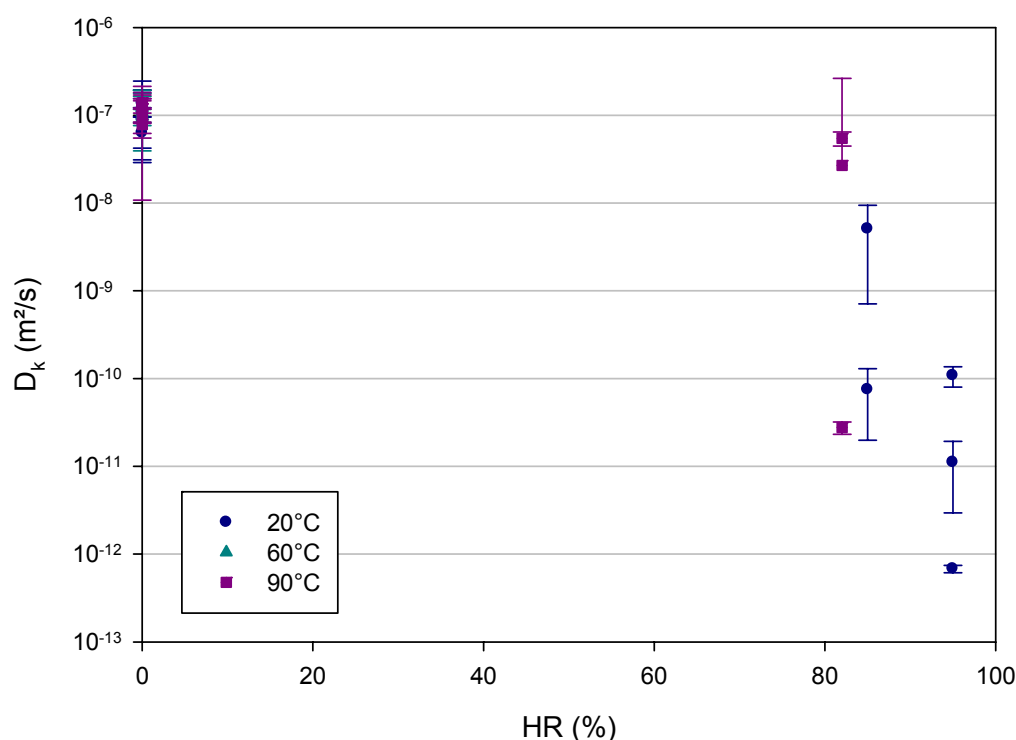


Figure 53: Evolution du coefficient de diffusion de Knudsen D_k ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) avec l'humidité relative HR (%) à différentes températures (23, 60 et 90°C)

De même que pour l'évolution de k_{eff} et b_k avec HR, on observe une bonne homogénéité dans les valeurs de D_k pour HR = 0% et aux trois températures testées. On obtient un coefficient de diffusion de Knudsen proche de $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour les essais sur des échantillons secs. Plus on sature l'échantillon et plus D_k diminue. Pour les essais à 90°C et HR = 82%, les valeurs obtenues de D_k sont dispersées (de $2,7 \cdot 10^{-8}$ à $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) ainsi que pour les essais à température ambiante à forte humidité relative (HR > 85%). Cette variation est due à la dispersion des valeurs de k_{eff} pour les fortes humidités relatives étant donné que D_k est directement proportionnel à ce coefficient. On peut cependant noter que l'on atteint des valeurs de D_k proches de $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 23°C pour une humidité relative de 95% ($\theta = 0,85$) et pour une température proche de celle du stockage (90°C) avec HR = 82%, on a également D_k proche de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ce qui est assez faible.

7.5. Tests de diffusion

La diffusion de l'hydrogène gazeux au sein du Callovo-Oxfordien est une propriété également importante à étudier. Cette étude nous permettra d'obtenir des informations sur le déplacement de l'hydrogène gazeux en présence d'un gradient de concentration au sein du milieu géologique. Ces essais consistent donc à imposer de part et d'autre de l'échantillon une pression identique d'hydrogène et de gaz inerte.

7.5.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental pour les essais de diffusion est similaire à celui pour les essais de perméation (cf 7.4.1). La différence vient du domaine de pression et des méthodes analytiques employées. L'utilisation de deux gaz impose de mesurer la teneur en $H_2(g)$ en aval avec les chromatographes en phase gazeuse ou le spectromètre de masse et interdit l'emploi du débitmètre massique. La pression en $H_2(g)$ est égale tout au long de l'essai à la pression en aval ($N_2(g)$ ou $He(g)$) et varie de **1,5, 2, 2,5 3, 4, 5, 6, 7 et 8 bar**. Un essai dure en moyenne une journée. La durée d'attente du régime stationnaire entre chaque valeur de pression dépend de l'état de saturation de l'échantillon. Pour des échantillons fortement saturés ($S > 0,83$), on doit attendre plus d'une heure la stabilisation du signal en sortie. En moyenne, une valeur de pression est réalisée en une heure. De même que pour les essais de perméation, la gamme de pression est imposée par les contraintes horaires. De plus, pour les essais de diffusion, le circuit aval limite la pression utilisée avec un maximum de 10 bar.

7.5.2. Exploitation des résultats

Le coefficient de diffusion apparent est calculé à l'aide de l'équation (36) du chapitre 2. La Figure 54 présente l'évolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} avec la pression pour un échantillon sec de CO_x à $T = 23^\circ C$ avec $N_2(g)$ comme gaz utilisé en aval de la cellule (échantillon identique à celui de la Figure 47).

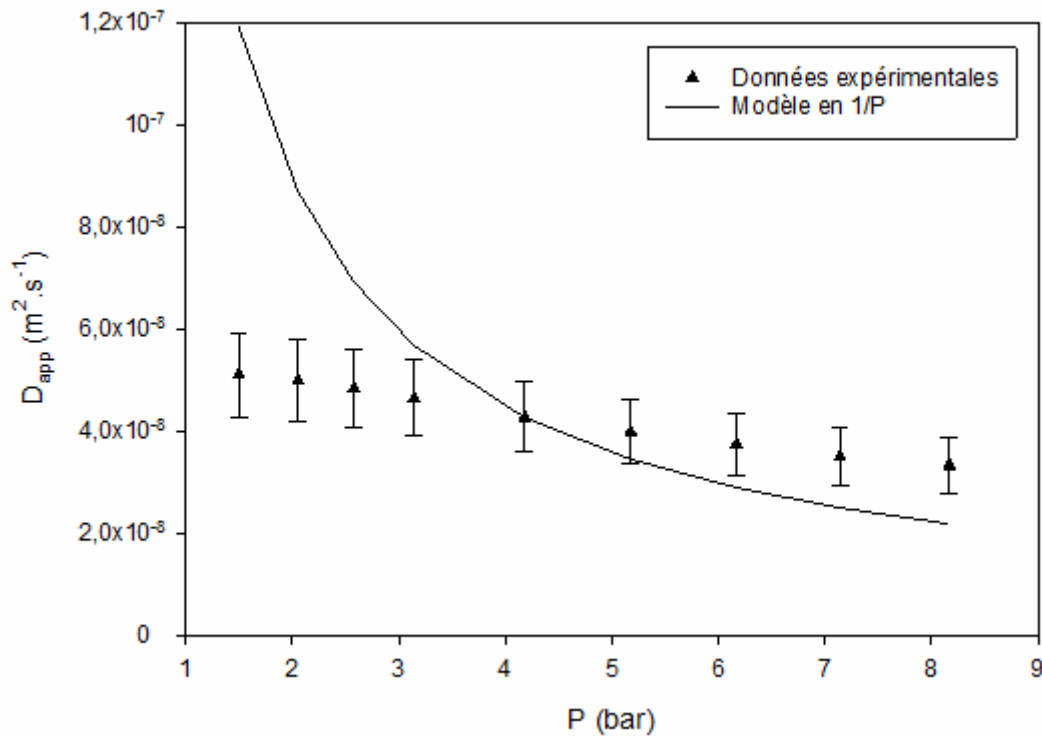


Figure 54 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} ($m^2.s^{-1}$) avec la pression P (bar) pour un échantillon sec de CO_x EST42145 à $T = 23^\circ C$

On peut remarquer que le coefficient de diffusion apparent diminue avec la pression. Pour un échantillon sec, D_{app} est proche de $5 \times 10^{-8} m^2.s^{-1}$. Pierre Boulin au cours de sa thèse (Boulin, 2008) a obtenu des valeurs de coefficient de diffusion apparent plus faibles avec l'hydrogène (proche de $1,5 \times 10^{-8} m^2.s^{-1}$) pour des flux perpendiculaires aux stratifications. Ceci s'explique

par le fait que le transport de gaz est plus difficile lorsque le flux est perpendiculaire. Pour des essais avec des flux parallèles aux stratifications, comparables à nos expérimentations, P.Boulin obtient des valeurs de k_{eff} et D_k du même ordre de grandeur de nos résultats ($5,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $9,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement). Cependant, il est assez difficile de faire une réelle comparaison avec ses résultats étant donné que les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques.

D'après la 1^{ère} loi de Fick dans nos conditions isobares (22), le coefficient de diffusion apparent devrait varier comme l'inverse de la pression. Un modèle en $1/P$ a été tracé sur la Figure 54 et on peut remarquer que ce modèle n'est pas très éloigné de nos points expérimentaux pour $P > 4$ bar. Par contre aux faibles pressions, on observe une déviation plus importante par rapport à ce modèle. On vérifie donc que la variation de D_{app} avec la pression est intermédiaire entre le comportement en diffusion moléculaire (modèle en $1/P$ cf (25)) et en diffusion de Knudsen (indépendante de la pression, équation (30)).

Concernant le coefficient de diffusion moléculaire, celui-ci peut être calculé en résolvant les équations du Dusty Gas Model (21) (31) et (32) (cf Chapitre 2). Ces équations étant assez complexes, nous avons choisi d'utiliser COMSOL (version 4.2a), le logiciel de modélisation physique, pour les résoudre. Le principe consiste à calculer le flux total d'hydrogène N_{H_2} pour différentes valeurs de coefficient de diffusion moléculaire. La valeur retenue est celle qui permet d'obtenir le flux le plus proche de la valeur expérimentale. Cette procédure est identique à celle de P. Boulin (2008). Le calcul pour les différents essais ainsi que quelques valeurs de $D_{1,2}$ obtenues sont présentés en annexe du chapitre 7. Cependant, ce modèle ne nous a pas permis de bien représenter nos résultats contrairement aux résultats obtenus avec l'hélium par Pierre Boulin. Nous n'avons pas d'explication à l'heure actuelle.

7.5.3. Incertitudes sur la mesure de D_{app} et $D_{i,k}$

Les incertitudes expérimentales à prendre en compte pour les essais de diffusion sont énumérées dans la partie perméation (paragraphe 7.4.3.a).

Le calcul des incertitudes sur le coefficient de diffusion apparent se fait à l'aide de la loi classique de propagation des incertitudes comme pour le coefficient de perméabilité apparent. L'expression de D_{app} est donnée dans l'équation (36) avec $N_1^D = N_{\text{H}_2}$ flux molaire de $\text{H}_2(\text{g})$ dû à la diffusion défini par l'équation (59). En remplaçant l'expression de N_{H_2} dans l'équation (36), on obtient l'expression suivante de l'incertitude sur D_{app} :

$$\Delta D_{\text{app}} = D_{\text{app}} \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta Q_{\text{aval}}}{Q_{\text{aval}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2}(1 - x_{\text{H}_2})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta d}{d} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 \right]} \quad (62)$$

Les barres d'erreur présentées dans la Figure 54 sont calculées à partir de cette expression. Globalement, ces incertitudes ne sont pas très importantes et au maximum l'incertitude obtenue est de +/- 17% pour les essais de diffusion.

Si on applique également la loi de propagation des incertitudes sur l'équation du coefficient de diffusion de Knudsen $D_{i,k}$ (33) on obtient l'expression suivante pour le calcul de l'incertitude de $D_{i,k}$.

$$\Delta D_{i,k} = D_{i,k} \sqrt{\left[\left(\frac{\Delta b_k}{b_k} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_{\text{eff}}}{k_{\text{eff}}} \right)^2 + \left(\frac{1}{S_h + T} - \frac{3}{2T} \right)^2 \Delta T^2 \right]} \quad (63)$$

Les barres d'erreur présentées sur la Figure 53 sont calculées via la relation précédente. L'erreur obtenue sur le calcul de $D_{i,k}$ peut varier de 10% à plus de 90%. Cette valeur est importante étant donné que l'incertitude est la somme des erreurs calculées pour k_{eff} et b_k à laquelle vient s'ajouter l'incertitude sur la viscosité via la loi de Sutherland.

7.5.4. Effet de la température

Comme pour les essais de perméation, trois températures (23, 60 et 90°C) ont été testées pour les essais de diffusion avec le même échantillon sec. La Figure 55 présente l'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la pression aux différentes températures testées.

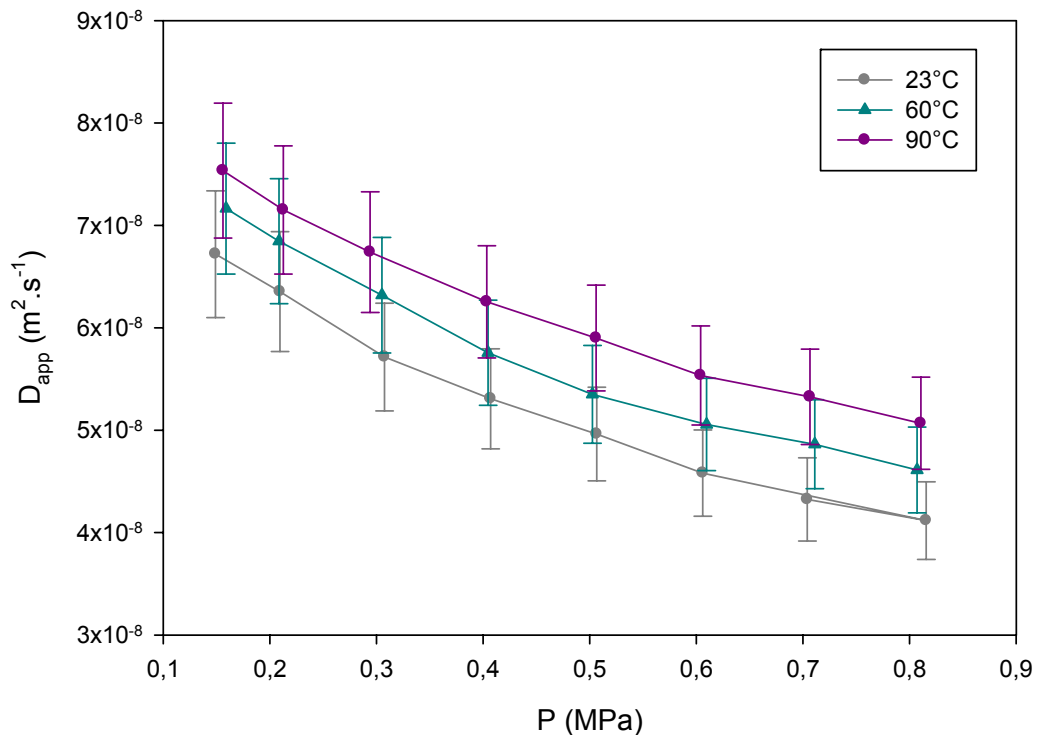


Figure 55 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) avec la pression P (bar) pour un échantillon sec de COx EST42143 à différentes températures (23, 60 et 90°C)

Comme pour l'évolution du coefficient de perméabilité apparent, le coefficient de diffusion apparent augmente avec la température. Cette augmentation semble toutefois assez limitée à

la vue des incertitudes obtenues qui sont du même ordre de grandeur que la différence obtenue entre les D_{app} à différentes températures. Le phénomène de diffusion peut être décomposé en deux processus : la diffusion moléculaire (25) et la diffusion de Knudsen (30) tous deux dépendant de la température avec $D_{1,2} \propto T^{1,75}$ et $D_{i,k} \propto T^{0,5}$. Si on raisonne à l'échelle moléculaire, plus la température augmente et plus les molécules ont une agitation importante. La diffusion va donc être accentuée d'où la tendance où D_{app} augmente avec T . Néanmoins la température a un effet assez restreint sur le phénomène de diffusion comme pour les tests de perméation.

7.5.5. Effet de l'humidité relative

Dans la Figure 53, nous avons présenté l'évolution du coefficient de diffusion de Knudsen en fonction de l'humidité relative sous laquelle a été saturé l'échantillon étudié. Cependant le coefficient de diffusion de Knudsen ne représente qu'une partie du phénomène de diffusion. Il faut tenir compte de la diffusion moléculaire qui présente une part non négligeable dans le déplacement du gaz par diffusion. Nous avons donc mesuré la variation de D_{app} avec l'état de saturation afin de prendre en compte $D_{1,2}^e$. Des essais de diffusion sur des échantillons saturés sous différentes humidités relatives (Tableau 14) et pour deux températures (23 et 90°C) ont été réalisés. La Figure 56 présente l'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la pression pour les différents essais réalisés à $T = 23^\circ\text{C}$.

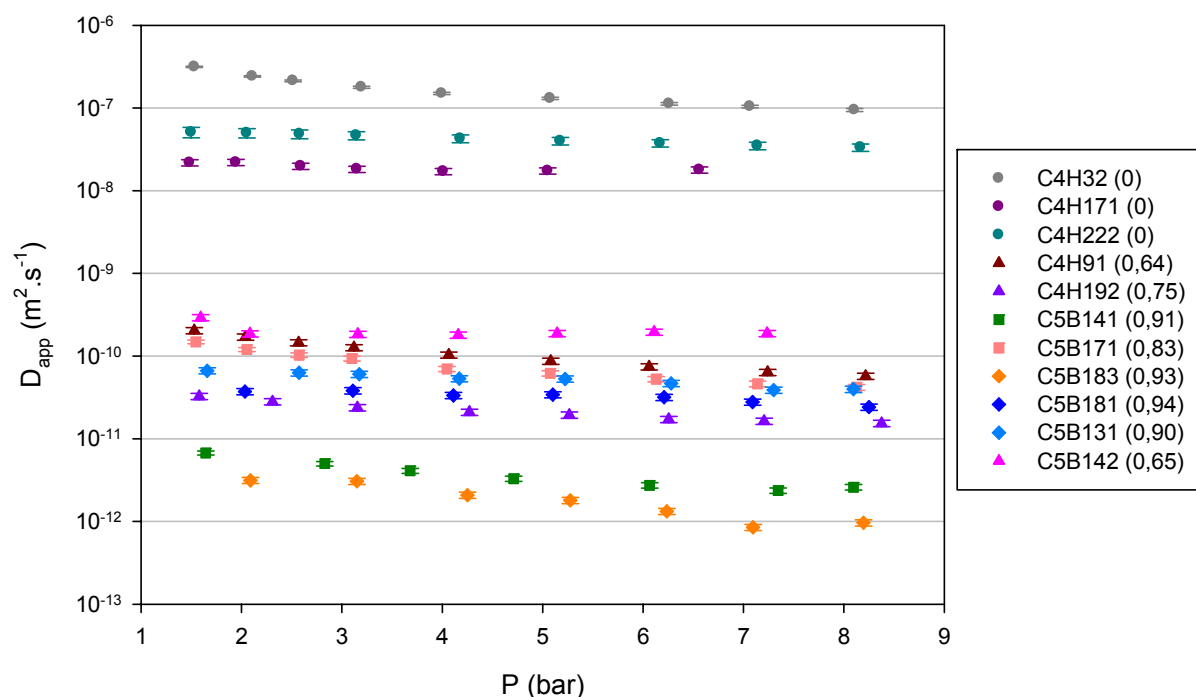


Figure 56 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la pression pour différentes valeurs de saturation à $T = 23^\circ\text{C}$ avec les saturations correspondantes calculées

Tableau 16 : Correspondance entre les humidités relatives (>80%) utilisées pour saturer les échantillons pour les essais de diffusion et la saturation réellement obtenue

Echantillon	C4H91	C4H192	C5B141	C5B171	C5B183	C5B181	C5B131	C5B142
HR (%)	85	85	95	98	98	98	98	85
θ	0,64	0,75	0,91	0,83	0,93	0,94	0,90	0,65

On peut tout d'abord remarquer une séparation nette entre les essais avec des échantillons secs et saturés. Pour une saturation proche de 0, le coefficient de diffusion apparent est de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Globalement, plus on augmente la teneur en eau dans l'échantillon et plus D_{app} diminue, ce qui confirme nos conclusions précédentes. D'après le tableau 16, les échantillons saturés sous une même HR ne présentent pas forcément le même degré de saturation. La saturation est fortement dépendante du réseau poral de l'échantillon et de son état initial. Il suffit que l'échantillon ait été un peu endommagé et cela va entraîner une modification de la saturation. De plus, pour certains échantillons, même si ces derniers présentent une saturation plus importante, ils ne sont pas forcément associés à un coefficient de diffusion apparent très faible comme remarqué pour le coefficient de perméabilité effectif k_{eff} . Par exemple, l'échantillon C5B181, bien que possédant la saturation la plus élevée (0,94), présente un coefficient de diffusion apparent d'environ $3 \cdot 10^{-11}$ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ comparé à un minimum d'environ 10^{-12} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ceci peut être dû à un léger endommagement qu'a subi l'échantillon au cours de ces différentes manipulations ou alors au fait que la saturation ait produit des chemins de gaz différents qui permettent un passage plus facile du gaz. Dans la Figure 56, seuls deux échantillons présentent un coefficient de diffusion apparent faible de l'ordre de 10^{-12} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Leur saturation est respectivement de 0,91 pour C5B141 et 0,93 pour C5B183. Globalement la diffusion de H_2 à travers le COx est faible et proche de 10^{-11} - 10^{-12} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour un échantillon avec une saturation qui varie de 0,64 à 0,90.

Concernant les essais à forte saturation, on peut se demander si on observe seulement de la diffusion d'hydrogène gazeux à travers l'échantillon ou alors si de la diffusion de gaz dissous intervient. Il faut noter que les essais ont été réalisés sur une durée maximale d'un jour, la diffusion de gaz dissous est un processus beaucoup plus lent que la diffusion d'une phase gazeuse. On peut donc estimer que l'on observe majoritairement de la diffusion de gaz en notant qu'il est possible d'avoir de la diffusion de gaz dissous que l'on n'analyse pas au cours de ces essais.

L'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la pression a été également analysée pour diverses humidités relatives à $T = 90^\circ\text{C}$ (Figure 57).

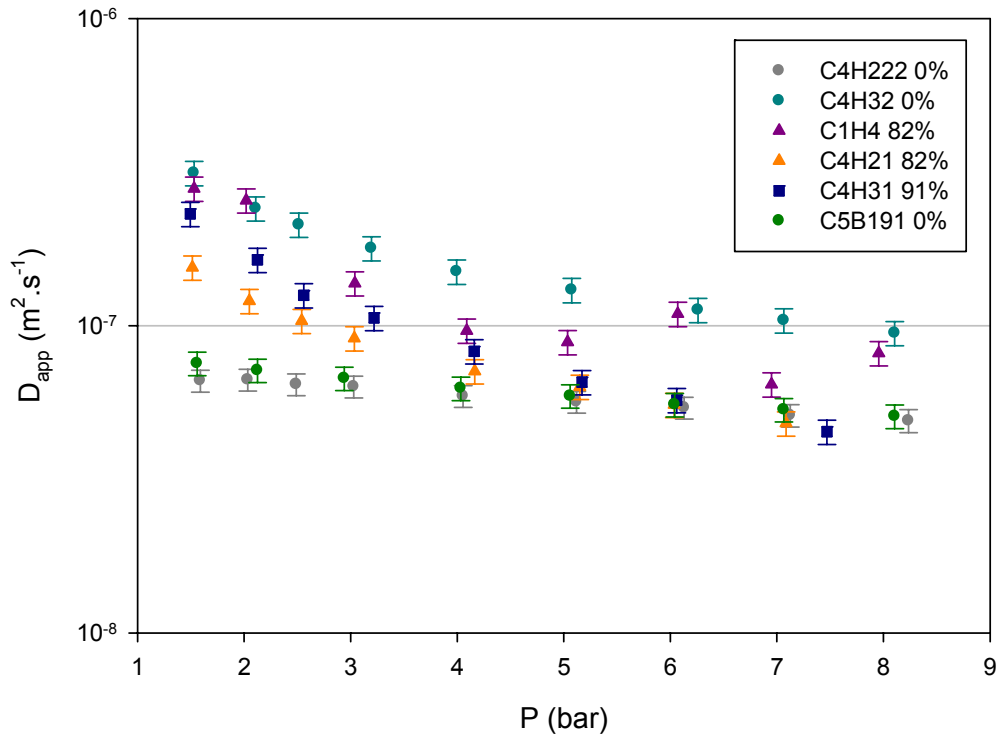


Figure 57 : Evolution du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction de la pression pour différentes valeurs d'humidités relatives (HR) à $T = 90^{\circ}\text{C}$

Par rapport aux essais à 23°C , on n'observe aucune distinction entre les essais à $\text{HR} = 0\%$ et $\text{HR} = 82\%$. La valeur de D_{app} obtenue, quelle que soit l'humidité relative sous laquelle a été saturé l'échantillon ($\text{HR} = 0$ à 91%), est proche de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Ceci confirme le fait que les échantillons se désaturent fortement pendant les essais en température et doivent être en partie fragilisés par ce traitement comme expliqué dans le paragraphe 7.3. La saturation exacte de ces échantillons n'a pu être déterminée du fait de l'endommagement des échantillons après essai à cette température élevée. Ces résultats montrent donc la difficulté de garder constante la saturation de l'échantillon au cours de l'essai à forte température. On peut noter que les valeurs de D_{app} à 23°C et 90°C pour une même valeur d'humidité relative ($\text{HR} = 0\%$) sont du même ordre de grandeur (proche de $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), ce qui indique bien que l'effet de la température sur les propriétés de diffusion est faible. Ces observations confirment donc que seule la saturation de la couche géologique va avoir un impact sur les paramètres de transport et notamment sur la diffusion de H_2 à travers le COx .

D'après la deuxième loi de Fick (64), le temps que va mettre le gaz pour diffuser à travers une épaisseur e de COx est proportionnel à e^2/D_{app} .

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (64)$$

Si on se base sur les essais à 23°C et sous une saturation proche de 0 avec un coefficient de diffusion apparent de $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, l'hydrogène va traverser 1 m de COx en

environ 115 jours. Cet exemple est un cas extrême qui n'arrivera jamais au sein du stockage. La couche géologique sera toujours saturée au minimum à 80%. Si on prend maintenant un exemple plus proche de la réalité avec un échantillon saturé à 93% et un coefficient de diffusion apparent de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$ mettra environ 30 000 ans pour diffuser à travers un mètre de COx. La saturation de la couche géologique a, en effet, une grande influence sur le transport de gaz.

En utilisant cette fois la 2^{ème} loi de Fick en coordonnées cylindriques (65) et en se basant sur la durée de production de $\text{H}_2(\text{g})$ de 100 000 ans maximum, 41% du gaz produit par corrosion va avancer d'un mètre par diffusion pendant cette période. Cette approximation est plus réaliste mais il faut toutefois l'utiliser avec précaution. Des simulations complémentaires nous permettront de définir plus précisément le déplacement réel de l'hydrogène gazeux en conditions de stockage. Néanmoins, on peut affirmer que celui-ci sera assez limité.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{\text{app}} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (65)$$

7.6. Conclusions sur le transfert de gaz

La méthode choisie pour réaliser les essais de transport de l'hydrogène gazeux à travers des échantillons compacts d'argilite du Callovo-Oxfordien se base sur l'attente du régime stationnaire et l'utilisation de deux gaz imposés de part et d'autre de l'échantillon. Elle permet de mesurer des coefficients de perméabilités effectifs pouvant aller jusqu'à 10^{-23} m^2 et des coefficients de diffusion apparents jusqu'à $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un échantillon saturé sous une humidité relative de 98% soit une saturation proche de 0,91 et à température ambiante. Un effet Klinkenberg a été observé du fait d'une part de microporosité non négligeable au sein du COx. Des expérimentations à différentes températures et humidités relatives ont permis de mettre en évidence une dépendance des coefficients de perméabilité et de diffusion apparents faible avec la température, mais forte avec la saturation. La dispersion de nos valeurs de coefficient de perméabilité et de diffusion à haute humidité relative nous indique la difficulté à garder les échantillons intacts. Une saturation du matériau sous atmosphère inerte permet de limiter son endommagement et ainsi d'obtenir des valeurs de perméabilité et diffusion qui se rapprochent de celles vraiment attendues dans le stockage. De plus, les fortes valeurs de D_{app} à 90°C pour toutes les humidités relatives montrent que les échantillons se désaturent au cours des essais. Ainsi il est nécessaire de contrôler l'humidité du gaz utilisé.

Chapitre 8 : Essais de mesure de pression résiduelle en hydrogène.

Estimation de la pression d'entrée de $\text{H}_2(\text{g})$

L'hydrogène gazeux va être produit en grande quantité dans le stockage géologique des déchets radioactifs. Des simulations ont été réalisées notamment en utilisant les caractéristiques de l'argilite acquises lors du travail de thèse de P. Boulon (2008) pour les alvéoles de déchets HA, sur une période allant de 0 à 4500 ans. Les résultats de ces simulations mettent en évidence que la pression en hydrogène pourrait atteindre jusqu'à 80 bar en quelques centaines d'années. Dans tous les cas, le gaz se concentre principalement dans les vides de l'alvéole créant ainsi une « bulle gazeuse » à l'interface colis de déchet – couche géologique. La question qui se pose alors est de savoir si une partie de l'hydrogène produit à ce niveau de pression, va pénétrer dans la couche géologique initialement saturée en eau. Il est donc nécessaire de connaître un ordre de grandeur de la pression d'entrée de l'hydrogène au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien pour évaluer la quantité de gaz pouvant migrer dans le milieu et celle qui demeure confinée dans les ouvrages. Ce chapitre présente les différents essais réalisés de mesure de pression résiduelle, méthode qui permet d'obtenir une estimation de la pression d'entrée.

8.1. Méthodes de détermination

Les différentes méthodes de détermination de la pression d'entrée sont présentées dans le chapitre 2 (§ 2.3.2). Parmi celles-ci nous avons choisi d'utiliser la méthode de la pression capillaire résiduelle développée par Hildenbrand et al., étant donnée sa mise en œuvre rapide, malgré le fait que ce procédé ne permet pas d'obtenir directement la pression d'entrée d'un gaz à travers le matériau poreux étudié (Hildenbrand et al., 2002). Ces auteurs mettent en évidence que la pression capillaire résiduelle est nettement inférieure à la pression d'entrée. Vassenden et collaborateurs estiment que la pression résiduelle (dite de snap-off) dépend de la géométrie des pores et qu'elle est maximale pour des pores triangulaires pour lesquels la pression résiduelle correspond à la moitié de la pression d'entrée réelle (Vassenden et al., 2003). Cette approximation est à utiliser avec précaution d'autant plus que la géométrie des pores est inconnue dans notre cas. Cependant pour certains résultats obtenus et présentés dans la suite de ce chapitre, cette estimation semble être assez cohérente. Au début de ce travail, il était également prévu d'étudier la méthode d'approche standard (approche par paliers de pressions) qui permet de donner une valeur de P_e assez précise. Néanmoins, l'obtention de résultats par cette méthode est en général très longue pour des matériaux peu perméables comme les argilites et il a été décidé d'exploiter préférentiellement la méthode de pression résiduelle plus rapide.

Le principe de cette méthode consiste à imposer une différence de pression de part et d'autre d'un échantillon entièrement saturé puis à laisser évoluer le système après sa fermeture. L'évolution des pressions amont et aval est suivie au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. La différence des pressions obtenue correspond à la pression capillaire résiduelle.

8.2. Mesure de la pression résiduelle

8.2.1. Montage expérimental

Pour ces essais, l'échantillon est placé dans une cellule triaxiale identique à celle utilisée pour les essais de perméation et diffusion (Figure 44). Les échantillons présentent donc les mêmes dimensions que ceux des essais de transport ($d = 30$ mm et $e = 10$ mm). Dans

un premier temps, l'échantillon, pris en l'état après découpe, est entièrement saturé à l'aide d'une solution NaCl(aq) à 50 mM, concentration en sel proche de celle présente dans l'eau porale (Gaucher et al., 2004), injectée sous une pression de 36 bar. Au cours de la saturation, l'échantillon est maintenu sous une pression de confinement de 120 bar et l'aval de la cellule est mis à l'air afin d'évacuer l'eau qui passe à travers l'échantillon. L'échantillon est considéré saturé après un mois sous 36 bar de solution saline. La saturation de l'échantillon prend donc beaucoup de temps, ce qui a limité le nombre d'essais que nous avons pu réaliser.

Après saturation, la cellule est démontée de manière à remplacer les frittés saturés en eau par des frittés secs afin d'éviter tout transfert d'eau du fritté vers l'échantillon. Puis la partie aval de la cellule est fermée et une pression donnée en H₂(g) est imposée en amont de l'échantillon. Deux capteurs de pressions sont placés de part et d'autre de l'échantillon afin de suivre l'évolution des pressions amont et aval au cours de l'essai (Figure 58). Une photographie du montage est présentée dans l'annexe de ce chapitre 8. La pression de confinement est maintenue à 120 bar et les essais sont réalisés à température ambiante.

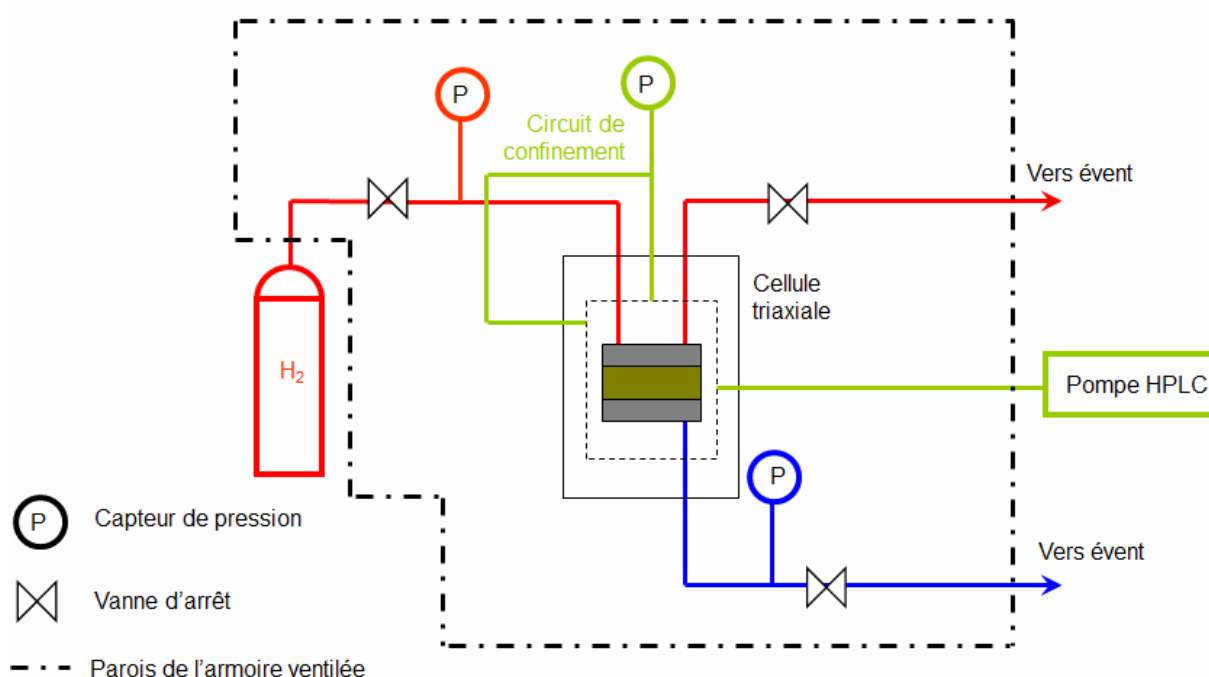


Figure 58 : Schéma simplifié du montage pour la mesure de la pression résiduelle. L'échantillon (en vert-jaune) a été saturé pendant un mois avec NaCl(aq) à 50 mM sous P = 36 bar.

La pression en hydrogène gazeux imposée en amont de l'échantillon est supérieure à 50 bar, à la vue des valeurs de pression d'entrée obtenues par d'autres laboratoires (LML Lille, BGS Nottingham) sur des échantillons de COx sains (résultats non publiés à l'heure actuelle). Ces équipes ont en effet mesuré des pressions d'entrée en hélium ou argon supérieures à 40-50 bar.

Le volume en amont de l'échantillon a été calculé égal à 24,90 cm³ et celui en aval est de 6,50 cm³. Ces volumes correspondent aux volumes des tuyaux du circuit amont (ou aval), du piston amont (ou aval) et des frittés (1,41 cm³).

L'étanchéité du montage a été testée en le mettant sous pression d'hélium et en utilisant un spectromètre de masse en mode renifleur. Aucune fuite d'une teneur supérieure à 5 ppm n'a été détectée. Les essais sont présentés dans l'ordre chronologique de leur réalisation.

Au cours de ces essais de pression résiduelle, la pression en aval peut également augmenter via le processus de diffusion de gaz dissous. Avant de développer les expérimentations réalisées, nous allons estimer l'augmentation de pression due à ce phénomène. D'après la 1^{ère} loi de Fick (22) et la loi de Henry (40), on obtient l'expression du flux molaire en fonction du coefficient de diffusion de gaz dissous suivante:

$$N_{H_2} = \frac{D_d \Delta P S K_H}{e} \quad (66)$$

avec K_H : constante de Henry ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ pour $H_2(g)$ à 20°C) et N_{H_2} : flux molaire de H_2 ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour la majorité des essais, la pression initiale imposée en amont est d'environ 50 bar soit $5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Le coefficient d'hydrogène dissous est estimé à $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C par Pierre Boulin (Boulin, 2008) d'après les résultats de diffusion dans l'eau de Wise et Houghton (Wise et Houghton, 1966). On obtient un flux molaire de $N_{H_2} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 1,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1}$ avec $S = 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

D'après la loi des gaz parfaits, on a $\frac{\Delta P}{t} = \frac{RT}{V_{\text{aval}}} \frac{\Delta n}{t}$ avec $V_{\text{aval}} = 6,50 \text{ cm}^3$ et $T = 298,15 \text{ K}$, on obtient une vitesse d'augmentation de la pression en aval due à la diffusion d'hydrogène dissous d'environ **2 mbar.h⁻¹** soit 0,2 bar en 100 heures. On peut donc affirmer que l'on n'observera pas (ou très peu) de diffusion de gaz dissous dans la durée de nos expérimentations.

8.2.2. Essais réalisés et résultats

Plusieurs tests de mesure de pression résiduelle ont été réalisés au cours de ces travaux. Dans ce qui suit, seuls les essais les plus probants sont présentés. Un résultat assez atypique est présenté en annexe du chapitre 8.

a. C5B111

Les carottes de Callovo-Oxfordien utilisées pour ces essais sont décrites dans le Tableau 13. Un test a été réalisé avec l'échantillon C5B111 après saturation pendant un mois. La pression initiale en $H_2(g)$ imposée en amont de l'échantillon est de 55 bar. La Figure 59 présente l'évolution des pressions amont et aval.

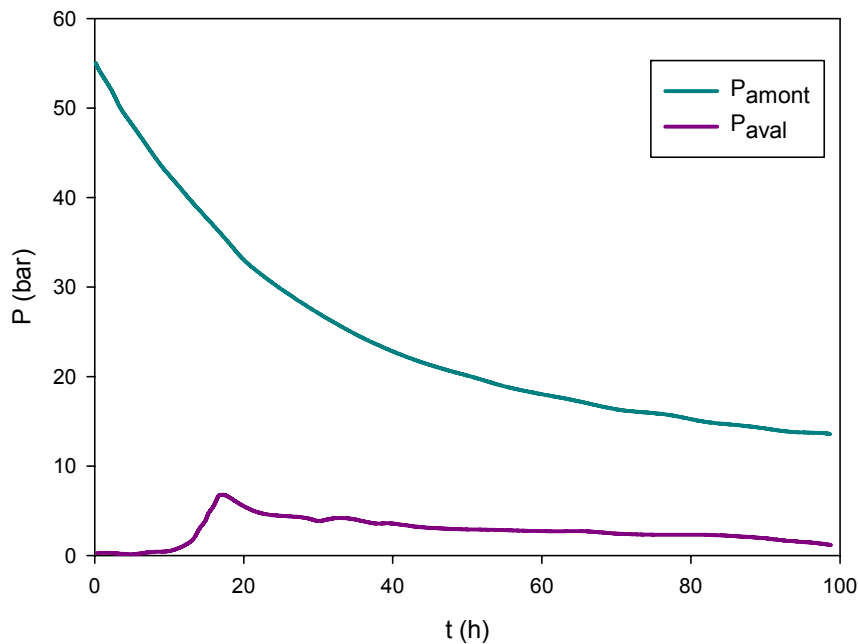


Figure 59 : Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B111 avec une pression initiale imposée en H₂(g) de 55 bar.

On peut remarquer que la pression amont diminue rapidement (perte de 40 bar en 80 heures) puis tend vers une stabilisation autour de 15 bar. Han et collaborateurs observent un comportement similaire au cours d'un essai de mesure de pression résiduelle du méthane dans un échantillon d'anthracite et l'attribuent à un phénomène de sorption (Han et al., 2010). Une perte de 40 bar en hydrogène en amont correspond à 0,04 mol en utilisant la loi des gaz parfait et un volume amont $V_{\text{amont}} = 24,90 \text{ cm}^3$. Ceci correspond à 80 mg de H₂ soit une sorption de 0,46 wt% pour un échantillon de 17,5 g. Cette valeur semble assez importante à la vue des valeurs de sorption obtenues avec les essais en suspension du chapitre 5 (proches de 0,05 wt% à 90°C et pour $P_{\text{H}_2} = 0,10 \text{ bar}$). Il faut également ajouter la cinétique de sorption, étant donné que cette baisse de pression intervient en moins de 4 jours comparé aux essais de sorption réalisés en 40 jours. La cinétique observée est probablement trop rapide pour correspondre à ce phénomène de sorption.

La perte de pression observée est de $0,41 \text{ bar.h}^{-1}$ soit $11,39 \text{ Pa.s}^{-1}$. Si on considère la loi des gaz parfaits, on obtient l'expression suivante $\frac{\Delta P}{t} = \frac{RT}{V_{\text{amont}}} \frac{\Delta n}{t}$ d'où un flux molaire de $1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$. Cette valeur ne nous permet pas vraiment de conclure quant à la présence d'une fuite. L'hypothèse de la fuite dans la partie amont est possible mais n'est pas vraiment vérifiée. La décroissance de la pression amont est donc peut-être due à une fuite couplée à de la sorption de gaz sur le matériau.

L'évolution de la pression en aval est atypique avec l'observation d'une «bosse» de pression au bout de 18 heures d'essai. Ce comportement est inattendu à la vue des résultats obtenus par Hildenbrand et al. (Hildenbrand et al., 2002). On peut émettre quatre hypothèses pour expliquer ce comportement:

- Une fuite en aval peut causer cette diminution de pression ainsi que la «bosse» de pression, à la vue de la diminution constante obtenue après 20h d'essai. Si on se base sur l'évolution de pression après la «bosse» de pression, on obtient un taux de fuite de $8,85 \cdot 10^{-8}$ mbar.l.s⁻¹. Cette valeur est assez faible mais cette hypothèse peut être néanmoins considérée.
- L'hydrogène étant un gaz réactif, ce comportement peut-être expliqué par une éventuelle sorption ou une réaction avec des espèces oxydantes telles que la pyrite ou les ions ferriques Fe³⁺. Ces réactions peuvent être négligées à la vue de la température à laquelle l'essai est réalisé (25°C). Si on se base sur l'hypothèse de sorption, on perd 2,85 bar du volume aval, ce qui correspond à 0,7 mmol soit 1,42 mg de H₂. Avec un échantillon proche de 17,5 g, on obtient une sorption de 0,008 wt%. Cette valeur est tout à fait cohérente mais il est difficile à croire que cette sorption puisse aller aussi rapidement.
- Le phénomène de réimbibition va entraîner un retour de l'eau au sein du réseau poral. Une fois que le gaz amont a traversé une partie de l'échantillon, des chemins de gaz vont être fermés par des bouchons d'eau. La pression en amont continuant à diminuer, ces bouchons d'eau peuvent se déplacer vers l'amont et ceci aurait tendance à augmenter le volume en aval et ainsi y diminuer la pression. On pourrait donc avoir une répercussion sur l'aval de la baisse de la pression en amont.
- Un endommagement de l'échantillon peut induire des passages privilégiés et discontinus pour le gaz. Cette caractéristique couplée à une fuite en aval peut éventuellement expliquer ce saut rapide de pression en aval.

Au bout de 80 heures d'essai, les pressions amont et aval tendent à se stabiliser et on obtient une différence de pression proche de 12 bar, qui correspond à la pression résiduelle. La pression d'entrée associée à cette valeur doit être faible et bien inférieure à la valeur attendue pour un échantillon sain (environ 50 bar), ce qui confirme que l'échantillon doit présenter des fissures.

b. C5B143

D'après l'essai précédent, notre montage semblait présenter une fuite en amont. Les raccords au niveau de la partie amont du montage ont donc été changés et de nouveaux tests de fuites ont été réalisés. Pour cela, un échantillon imperméable a été utilisé à la place du COx et la partie amont de la cellule a été mise sous pression d'hélium. Un suivi de la pression au cours du temps n'a indiqué aucune fuite.

La Figure 60 présente l'évolution des pressions amont et aval pour l'échantillon de Callovo-Oxfordien C5B143 après avoir imposé une pression amont initiale de 49,4 bar en hydrogène gazeux.

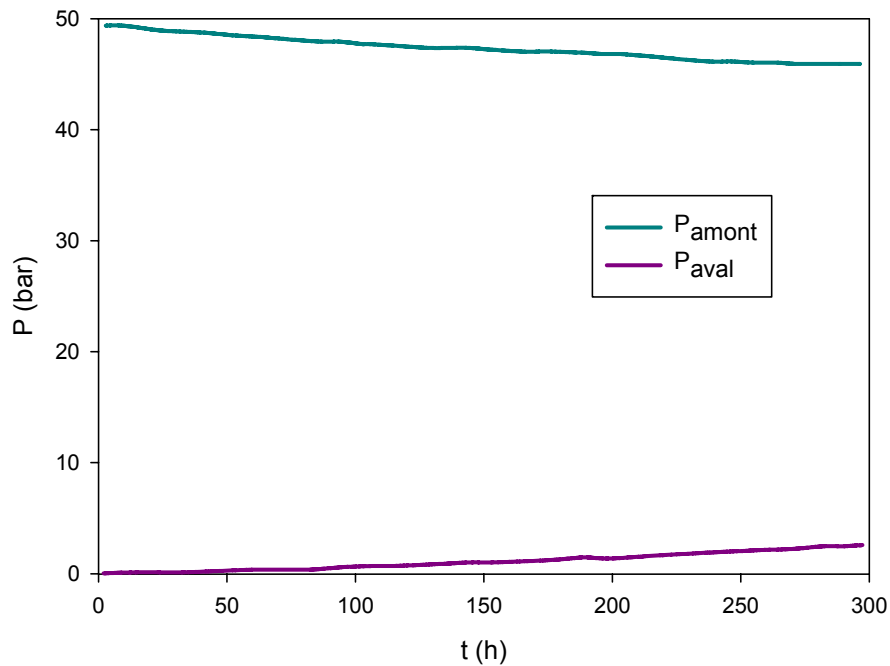


Figure 60: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B143 avec une pression initiale en H₂(g) de 49,4 bar.

Tout d'abord, on peut remarquer qu'il ne semble plus y avoir de fuites dans la partie amont de la cellule. La diminution de la pression en amont est associée à l'augmentation de la pression en aval. La pression en aval augmente lentement et aucun saut de pression n'est observé. Une telle évolution doit certainement indiquer que la percée n'a pas (encore) eu lieu. L'augmentation de la pression en aval peut être liée soit à un déplacement d'un bouchon d'eau dans la roche soit à une diffusion de gaz dissous à travers l'échantillon.

Pour estimer le processus qui intervient réellement dans cet essai, nous allons calculer le coefficient de perméabilité à l'eau k_{eau} .

Calcul de k_{eau} :

On considère le système {cellule + échantillon} schématisé de la façon suivante:

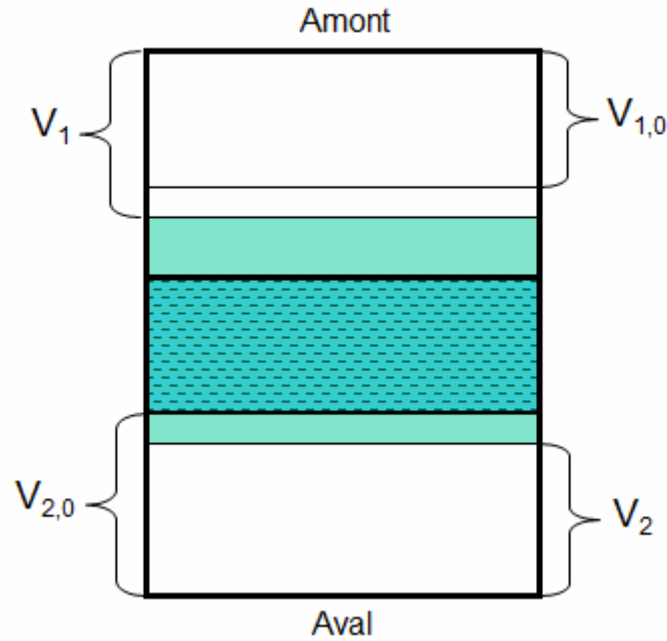


Figure 61 : Schéma simplifié de la cellule avec l'échantillon saturé en eau. $V_{1,0}$ et $V_{2,0}$ représentent les volumes initiaux amont et aval respectivement et V_1 et V_2 les volumes amont et aval à un instant t au cours de l'essai de pression résiduelle.

On va émettre deux hypothèses:

- la roche est complètement saturée en solution saline
- la perte de charge est concentrée dans l'échantillon et est négligeable dans les frittés

On peut établir la relation suivante: $V_1 + V_2 = V_t$ sachant que le volume de la cellule et le volume d'eau sont immuables. D'après la loi des gaz parfaits, on a également les relations suivantes: $P_1 V_1 = P_{1,0} V_{1,0}$ et $P_2 V_2 = P_{2,0} V_{2,0}$ en admettant que la température est constante, avec $P_{2,0} = 1$ bar et $P_{1,0} = 49,4$ bar.

D'après la loi de Darcy, le flux de Darcy s'écrit $q = \frac{k_{\text{eau}}}{\mu_{\text{eau}} e} (P_1 - P_2)$ et la variation de volume

avec le temps vaut donc $\frac{dV_1}{dt} = S \cdot q = -\frac{dV_2}{dt}$ avec S : section droite de l'échantillon (m^2). En utilisant les relations citées ci-dessus, on obtient la relation suivante qui va nous permettre de calculer le coefficient de perméabilité à l'eau:

$$\frac{\mu_{\text{eau}} e}{k_{\text{eau}} S} \frac{dV_1}{dt} = \frac{P_{1,0} V_{1,0}}{V_1} - \frac{P_{2,0} V_{2,0}}{V_t - V_1} \quad (67)$$

En utilisant les relations précédentes, on calcule le volume V_1 pour chaque valeur de P_1 . On détermine la dérivée $\frac{dV_1}{dt}$ à partir de la courbe $V_1 = f(t)$ qui nous permet ensuite de calculer k_{eau} pour chaque valeur de P_1 . On obtient finalement une valeur moyenne pour le coefficient de perméabilité à l'eau $k_{\text{eau}} = 6,13 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$.

Les tests de perméabilité à l'eau sur des roches de Callovo-Oxfordien saines donnent des valeurs situées entre $5 \cdot 10^{-20}$ et $5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (ANDRA, 2005; Escoffier et al., 2005). Notre valeur expérimentale est donc du même ordre de grandeur.

En début de chapitre il a été montré que le phénomène de diffusion de gaz dissous est un processus assez lent qui ne sera pas visible au cours de nos essais. Le phénomène qui est responsable de l'augmentation de la pression en aval est donc un déplacement de liquide. La pression imposée en amont est inférieure à la pression d'entrée du gaz dans le milieu poreux saturé. On peut en déduire une borne inférieure pour la pression d'entrée en hydrogène dans le COx : $P_e > 49,4 \text{ bar}$.

c. C5B182

A la vue du résultat précédent, nous avons décidé d'imposer une pression en $\text{H}_2(\text{g})$ supérieure à 60 bar. La Figure 62 donne l'évolution des pressions en amont et aval au cours du temps pour l'échantillon C5B182 soumis à une pression de 63 bar.

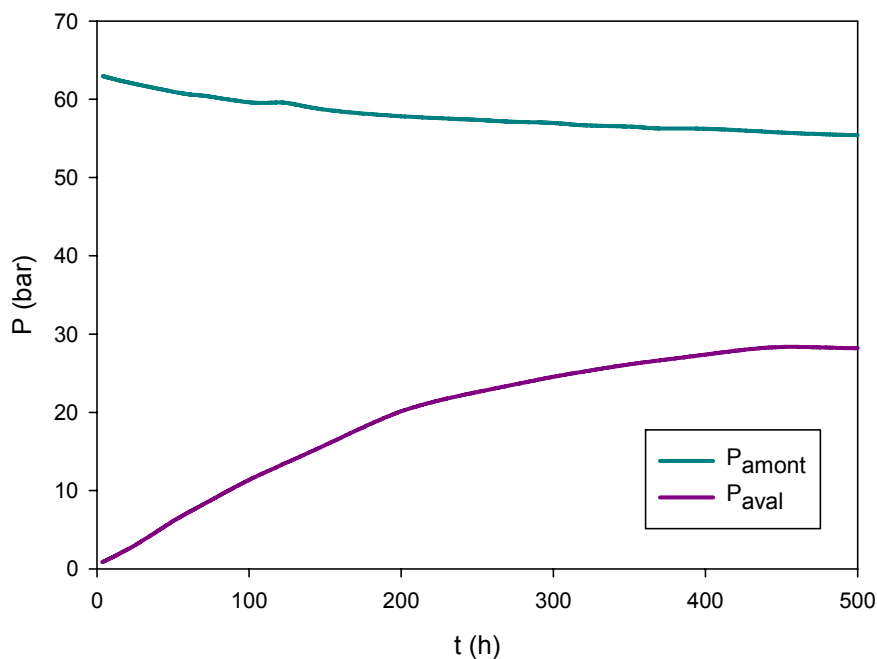


Figure 62: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B182 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 63 bar

Comme pour l'échantillon précédent, la partie amont ne semble plus avoir de fuites. La pression en amont tend vers un plateau proche de 55 bar au bout de 500 h d'essai. La pression en aval augmente progressivement pour également se stabiliser vers 31 bar au bout d'une

durée similaire. A la vue de cette évolution, on peut considérer que l'échantillon est intact, d'autant plus qu'aucune bosse de pression n'est observée comparé à l'échantillon C5B111. On observe bien une percée du gaz ce qui indique que la pression imposée est supérieure à la pression d'entrée. Avec l'essai précédent, on peut donc déduire une fourchette de valeurs pour ce paramètre : $49,4 < P_e < 63 \text{ bar}$.

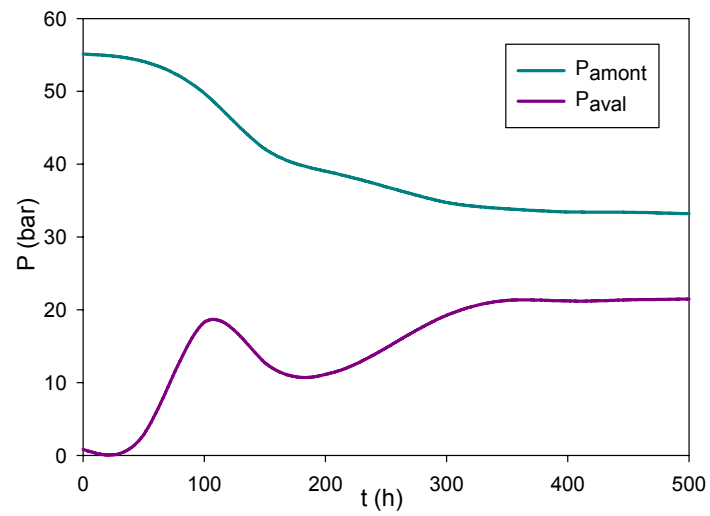
Concernant la mesure de la pression résiduelle, après 500 h la différence entre les pressions amont et aval semble se stabiliser à 25,7 bar soit une pression d'entrée d'environ 51,4 bar pour cet échantillon, si on estime que $P_e = 2 \cdot P_{\text{res}}$ (Vassenden et al., 2003). La valeur que l'on obtient ainsi est du même ordre de grandeur que les mesures réalisées au laboratoire BGS avec de l'hélium et est compatible avec la fourchette de valeurs donnée précédemment. La nature du gaz ne va donc pas avoir un réel effet sur la valeur de la pression d'entrée.

d. C5B173

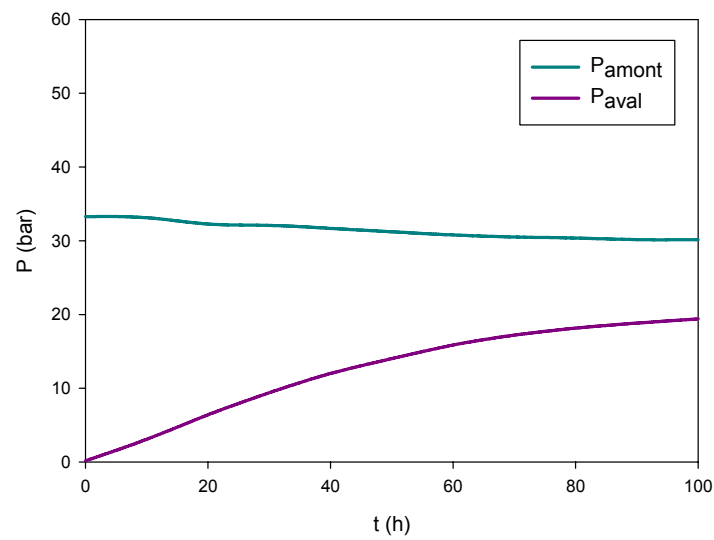
De la même façon, un autre essai a été réalisé avec un nouvel échantillon C5B173. Cette expérimentation a été réalisée en trois étapes. Tout d'abord, après saturation, une pression initiale de 55,1 bar de $\text{H}_2(\text{g})$ a été imposée à l'échantillon et le système a été laissé évoluer comme précédemment (Figure 63a). Une fois que les pressions amont et aval se sont stabilisées, c'est-à-dire que le régime stationnaire est considéré atteint, une purge de la partie aval de la cellule est réalisée (Figure 63b). La pression en aval est donc nulle. On referme ensuite le système afin de noter l'évolution des pressions amont et aval. Puis quand les pressions sont à nouveau équilibrées, la pression en amont est augmentée d'environ 8 bar (Figure 63c). Ces manipulations vont nous permettre d'étudier la reproductibilité de la mesure de pression résiduelle.

Dans un premier temps, on peut remarquer que l'écart entre les pressions amont et aval est constant quels que soient les manipulations réalisées (vidange de la partie aval et augmentation de la pression en amont). La mesure de la pression résiduelle est bien reproductible. On obtient une pression résiduelle proche de 9,2-10,6 bar. L'échantillon étudié doit être certainement endommagé.

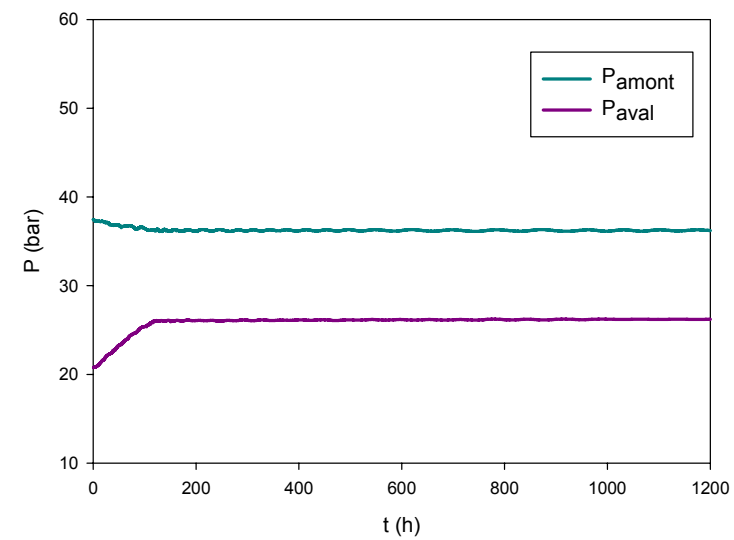
On peut à nouveau remarquer un saut de pression en aval de l'échantillon avant la stabilisation des pressions (Figure 63a). Cette fois, l'hypothèse du transfert de gaz vers la fuite en amont de la cellule n'est plus vérifiée. Les hypothèses énoncées pour l'échantillon C5B111 sont également valables dans ce cas comme une possible sorption ou encore une répercussion sur l'aval de la baisse de pression amont due au déplacement de bouchons d'eau dans le milieu poreux. Concernant la sorption, la diminution de pression en aval est de 8,48 bar pendant 82 heures ce qui correspond à une sorption de 0,02 wt% pour un échantillon de 17,5 g. Comme précédemment ce phénomène est possible mais la cinétique est trop lente pour que cette hypothèse soit vérifiée. De plus, on n'observe pas de variation particulière de la pression amont et aval qui laisserait penser à de la sorption comme dans la Figure 59. Une autre possibilité est que la rapide variation de pression aval doit avoir pour conséquence une «vidange» du réservoir amont vers l'échantillon. L'accroissement de volume induit alors une baisse de la pression de gaz jusqu'à atteinte d'un certain équilibre de pression d'eau interstitielle. Ceci doit être accentué par le fait que l'échantillon qui est vraisemblablement fracturé permet un rapide transfert du gaz de l'amont vers l'aval sans que l'on puisse atteindre au cœur de l'échantillon un équilibre de pression. On peut également supposer un effet hydromécanique avec une dilatation de l'échantillon qui pourrait engendrer une modification des volumes mis en jeu suivie d'une contraction. Cette phase de contraction s'accompagnerait alors d'une sorte de colmatage.



(a)



(b)



(c)

Figure 63: Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de CO_x C5B173 avec une pression initiale en $\text{H}_2(\text{g})$ de 55,1 bar (a), après vidange de la partie aval (b) et après augmentation de 8 bar de la pression amont (c)

e. C5B163

Un dernier essai est présenté sur la Figure 64. Comme pour l'échantillon C5B182, on observe une diminution de la pression en amont liée à l'augmentation de la pression en aval. Les deux pressions se stabilisent assez rapidement au bout de 4 heures. Cette cinétique de stabilisation laisse envisager que l'échantillon doit être endommagé et d'autant plus que la pression résiduelle obtenue est d'environ 3,70 bar. Par contre, par rapport à l'échantillon précédent C5B173, on n'observe pas de saut de pression en aval. Les fissures ne sont donc pas la seule cause de ce comportement. Lorsque les deux pressions sont bien stabilisées, au bout de 25 h, une vidange de la partie aval est réalisée comme précédemment puis le système est laissé évoluer. On obtient une nouvelle valeur de pression résiduelle très proche (4,1 bar) (Figure 64b) ce qui confirme que la mesure est bien reproductible. On peut également remarquer que la différence entre les pressions amont et aval continue de diminuer doucement avec le temps à cause de la diffusion de gaz dissous à travers le milieu poreux saturé.

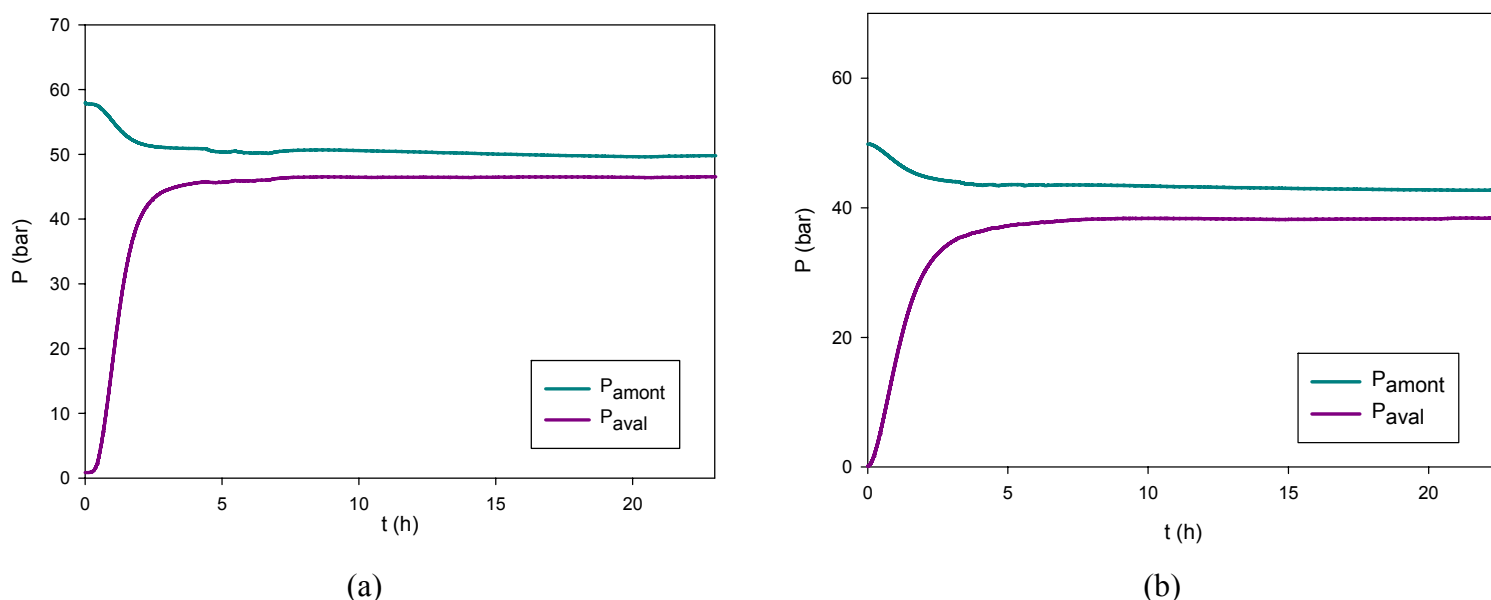


Figure 64 : Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C5B173 avec une pression initiale en $H_2(g)$ de 58 bar (a) et après vidange de la partie aval (b)

8.3. Conclusions sur la pression d'entrée de l'hydrogène au sein du COx

Le tableau suivant présente un récapitulatif des essais de pressions résiduelles présentés dans ce chapitre avec les différentes caractéristiques obtenues.

Tableau 17 : Résumé des essais de pression résiduelle

Echantillon	Fuite	«Bosse» en aval	Percée	P _{res} (bar)	P _e (bar) (2*P _{res})	Echelle de temps (h)
C5B111	OUI	OUI	OUI	12	24	100
C5B143	NON	NON	NON	/	/	300
C5B182	NON	NON	OUI	25,7	51,4	500
C5B173	NON	OUI	OUI	10	20	1800
C5B163	NON	NON	OUI	3,7	7,4	50

Ces essais de pressions résiduelles nous ont permis d'avoir une estimation de la pression d'entrée de l'hydrogène gazeux dans des échantillons de Callovo-Oxfordien sains. Celle-ci est comprise entre 49 et 63 bar, valeurs du même ordre de grandeur que les résultats obtenus avec de l'hélium ou de l'argon. Ces expérimentations nous ont également permis d'estimer l'état des échantillons et il s'est avéré que trois échantillons sur cinq étaient abîmés. On obtient pour la majorité de nos essais une pression résiduelle qui varie de 4 à 12 bar. Toutes les manipulations des échantillons de COx (carottage, transport, découpe...) ont dû fortement les fragiliser ainsi que les variations de conditions qu'ils ont subies (température et humidité de l'air). Ces essais ont montré un comportement inhabituel de l'évolution de la pression en aval avec l'apparition d'une «bosse» de pression. Ceci est observé principalement lorsque l'échantillon est endommagé. Les hypothèses sont nombreuses et nous ne sommes pas capables à l'heure actuelle d'en privilégier une par rapport aux autres. Ceci peut être dû, par exemple à la présence de fuites dans la partie amont ou aval de la cellule, au phénomène de sorption de l'hydrogène gazeux sur la roche du Callovo-Oxfordien ou encore à un déplacement de bouchons d'eau qui va induire une augmentation du volume aval et donc une diminution de la pression.

Cette méthode de mesure de la pression résiduelle semble être assez pertinente pour les échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien et plus généralement pour les matériaux peu perméables ($k < 10^{-19} \text{ m}^2$). La mise en place est assez simple et la durée d'acquisition est du même ordre de grandeur que les autres méthodes de détermination de la pression d'entrée. L'inconvénient est que l'on obtient une mesure indirecte de cette grandeur. La relation entre la pression résiduelle et la pression d'entrée n'est pas vraiment définie et elle dépend de beaucoup de paramètres tels qu'entre autres le réseau de pores et les conditions expérimentales (pression de confinement, température...). On peut également noter que les essais réalisés se placent finalement entre la méthode classique de l'approche standard (par paliers de pressions) et la méthode de pression résiduelle. En effet, nous avons pu déterminer à l'aide de l'ensemble des expérimentations, un domaine de pressions dans lequel se situe la pression d'entrée d'un échantillon de COx sain ($49,4 < P_e < 63 \text{ bar}$), chaque essai pouvant être considéré comme un palier de pression.

Chapitre 9 : Effet de l'état consolidé sur la réduction de Fe(III) structural par l'hydrogène gazeux

Nous avons mis en évidence dans les travaux réalisés précédemment, qu'une partie du Fe(III) structural de l'argilite du Callovo-Oxfordien peut être réduite par l'hydrogène gazeux après réaction en suspension et à 90°C. Pour tous les essais de réactivité, les échantillons de COx ont été utilisés sous forme de poudre. Or, dans les conditions du futur stockage profond, la couche géologique est compacte et soumise à une pression lithostatique de 120 bar. Le comportement de la roche consolidée peut donc être différent de celui de la roche broyée. De plus, les essais de réactivité utilisent des pressions partielles en hydrogène limitées à 5 bar pour des raisons de sécurité, alors que la pression en hydrogène gazeux attendue dans le stockage atteint 80 bar. Les essais de transport utilisent des échantillons de COx compacts et des pressions en hydrogène allant jusqu'à 40 bar voire plus. Il est donc intéressant de pouvoir réaliser des essais de transport d'hydrogène en évitant tout contact des échantillons avec l'oxygène puis d'étudier leur impact sur la réduction du Fe(III) structural.

Dans ce chapitre sont donc présentés les essais réalisés qui vont permettre de faire un lien entre les essais de réactivité et de transport.

9.1. Méthodes expérimentales

9.1.1. Préparation des échantillons

Afin d'évaluer l'effet des essais de transport en H₂(g) sur la réduction du Fe(III) structural, il est nécessaire de réaliser ces expérimentations dans des conditions dépourvues d'oxygène. Une fois la carotte d'argilite reçue (carotte EST40959 notée C3, voir Tableau 13), celle-ci est placée en boîte à gants sous une atmosphère d'azote avec une teneur en O₂ inférieure à 2 ppm. La carotte a été sortie de la boîte à gants uniquement le temps nécessaire pour la découpe des échantillons à la scie à fil. Pendant cette période, les échantillons ont pu être oxydés en partie en surface. Les échantillons sont identiques à ceux utilisés pour les essais de transport (Chapitre 7).

La saturation de ces derniers a également dû être réalisée sous atmosphère inerte. Pour cela, nous avons utilisé une cellule (photo présentée dans l'annexe du chapitre 9) mise sous une pression d'environ 2 bar en N₂(g). Ces cellules ont été préalablement testées en hélium pour estimer les possibles fuites à l'aide du spectromètre de masse en mode renifleur (limite de détection 5 ppm). Les cellules utilisées ne présentent pas de fuite au-dessus de la limite de détection de l'appareil. La saturation a été réalisée à 90°C à l'aide d'une solution de glycérol à 52 wt% placée au fond de la cellule, qui permet d'obtenir une humidité relative de 82% (AFNOR, Janvier 2006).

La saturation des échantillons étant assez longue (au minimum un mois), l'atmosphère d'azote au sein de la cellule de diffusion est renouvelée toute les semaines afin d'éviter au maximum une entrée d'oxygène.

9.1.2. Conditions expérimentales

Une fois la saturation des échantillons de COx finie, c'est-à-dire lorsque la masse de l'échantillon varie de moins de 1% entre trois mesures successives, celui-ci est ensuite entouré de la chaussette en latex puis placé dans la cellule triaxiale pour l'essai de perméation. Le micro GC est utilisé pour analyser l'hydrogène qui aura traversé l'échantillon. La gamme de pression en hydrogène utilisée varie de 2 à 35 bar et la pression en N₂(g) en aval reste constante proche de 1,5 bar. Le mode opératoire est développé plus en détails dans le chapitre

7. Après essai, l'échantillon est enlevé de la cellule triaxiale et est transporté dans une boîte anaérobie au laboratoire ISTERre afin de le placer en boîte à gants. Il est ensuite préparé pour être analysé par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe à l'Université du Maine. Pour cela, l'échantillon est cassé puis broyé à l'aide d'un marteau (enveloppé dans des sachets en plastique pour éviter la contamination de l'échantillon par du Fe provenant du marteau) et d'un mortier en agate en boîte à gants. La zone au centre de l'échantillon, c'est-à-dire la partie de l'échantillon la moins touchée par l'oxydation, est récupérée pour analyse. Deux parties de cette zone centrale ont été récupérées puis placées dans les porte-échantillons Mössbauer afin d'étudier l'homogénéité de la réduction, si cette dernière a eu lieu. Les échantillons ont été transportés dans de l'azote liquide au Mans pour éviter toute oxydation supplémentaire. Au total cette procédure a été appliquée à deux échantillons C3H31 et C3H32 provenant de la même carotte, soit quatre échantillons analysés par spectrométrie Mössbauer.

Au final, les échantillons ont été en contact avec l'air lors de la découpe à la scie à fil, lors de la mise en place dans la cellule et lors de son démontage.

Si l'on considère que l'oxygène rentre par diffusion au sein de l'échantillon, on peut estimer la proportion de l'échantillon qui aura été en contact avec cet élément oxydant. A sa réception, la carotte d'argilite du COx présente une faible saturation et elle se désature lors de la découpe des échantillons. On peut donc utiliser un coefficient de diffusion du gaz dans le matériau sec. Cependant on ne connaît pas le coefficient de diffusion d' O_2 dans l'argilite peu saturée. Concernant l'hydrogène, on sait que D_{H_2} est proche de $4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un échantillon de COx sec (Chapitre 7) et que $D_{\text{H}_2} = 6,92 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'air. Le rapport de la diffusion dans l'air et dans le COx sec est de 1730. Pour simplifier, on considère que ce rapport est le même pour O_2 . Le coefficient de diffusion de O_2 dans l'air étant connu et proche de $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Hoch et Wendling, 2011), on obtient donc un coefficient de diffusion dans l'argilite sèche de $1,03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

D'après la deuxième loi de Fick (Chapitre 7), le temps que va mettre le gaz pour diffuser à travers l'échantillon est proportionnel à e^2/D_{app} . Sachant que les manipulations de la roche à l'air ont duré en moyenne une heure, on obtient une épaisseur de l'échantillon qui a interagi avec O_2 d'environ 6 mm soit 60% de l'épaisseur totale. L'échantillon a donc pu être oxydé durant ces préparations. Cependant un aspect à prendre en compte est la cinétique de réaction. Pour l'oxydation de la pyrite, il est nécessaire d'être en présence d'eau, or notre échantillon est peu saturé, on peut donc négliger cette réaction. Concernant l'oxydation du Fe(II) des minéraux argileux, celle-ci est possible et assez rapide d'après les travaux de Tournassat et al. (Tournassat et al., 2006). Nos échantillons ont dû être en partie oxydés en surface au cours de leur préparation.

9.2. Résultats des essais de perméation

Sur les deux échantillons testés, seul l'échantillon C3H31 a donné des résultats de perméation corrects. En effet, concernant l'échantillon C3H32, nous n'avons pu mesurer la teneur en $\text{H}_2(\text{g})$ passant à travers l'échantillon, du fait d'un problème avec le micro GC. Nous avons donc imposé une pression $P_{\text{H}_2} = 35 \text{ bar}$ sur cet échantillon pendant une journée sans faire de mesures.

Pour l'échantillon C3H31, on obtient des paramètres de Klinkenberg : $k_{\text{eff}} = (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ et $b_k = (8,45 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Par rapport aux autres essais réalisés à 90°C et saturés sous une humidité relative de 82%, la valeur de perméabilité effective obtenue est faible. On obtient un coefficient de perméabilité effectif de 10^{-22} m^2 pour cet essai comparé à 10^{-20} m^2

pour les autres essais. La saturation en atmosphère inerte a permis de garder intact l'échantillon et d'éviter l'oxydation de la pyrite, qui est responsable de l'endommagement du matériau dans la plupart des cas.

9.3. Résultats de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe

Après les essais de transport, les échantillons sont donc analysés par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . Cette technique, développée dans le chapitre 5, permet d'obtenir l'état d'oxydation du fer présent dans notre échantillon ainsi que l'avancement d'une réduction ou oxydation de notre système. Le Tableau 18 présente les paramètres hyperfins ainsi que les teneurs en Fe dans les différents échantillons avant et après réaction. Les échantillons C3H31a et C3H31b proviennent du même échantillon ainsi que C3H32a et C3H32b.

Pour rappel, le fer peut présenter deux états de spin possibles : haut spin (HS) Spin = 5/2 et bas spin (BS) Spin = 1/2 (quelques rares situations correspondent au spin intermédiaire Spin = 3/2). Au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien, il existe des espèces qui présentent les deux états de spin : le Fe(III) (HS) correspond au Fe structural dans l'illite et dans l'hématite, le Fe(II) (HS) provient de la sidérite et de l'ankérite et le Fe(II) (BS) correspond à la pyrite. Si le Fe(III) structural de la phase argileuse est réduit au cours de l'essai, alors le rapport $R = \frac{\text{Fe(III)(HS)}}{\text{Fe}_{\text{tot}}(\text{HS})}$ devrait diminuer.

Mais les valeurs des déplacements isomériques δ typiques d'un Fe^{3+} (HS) sont voisines de celles d'un Fe^{2+} (BS). Lorsque la structure hyperfine observée par spectrométrie Mössbauer est peu résolue de par le recouvrement de raies et leur élargissement lié à des effets de désordres topologique et/ou chimique, la description mathématique devient multiple et il est impossible de discriminer les différents modèles d'ajustement. Par conséquent, des informations complémentaires relatives à la nature de l'échantillon sont nécessaires afin d'établir un modèle qui représente au mieux la réalité. Sachant que la pyrite apparaît avec une proportion non négligeable dans le COx, nous avons décidé pour la mise en place du modèle d'ajustement d'imposer sa présence ainsi que ses paramètres hyperfins : $\delta = 0,42$, $\Delta E_Q = 0,62$ mm/s selon les données de littérature et $\Gamma = 0,32$ mm/s en accord avec la taille et la qualité des cristaux de pyrite observés par microscopie électronique en transmission (Truche, 2009). Pour l'échantillon de COx initial, cette imposition de paramètres nous a permis d'obtenir une proportion de Fe(II) (BS) de 12 wt% par rapport au Fe total. D'après les données de l'équipe de Gaucher, si on se base dans la MCZ et le domaine C2B1 (profondeur de 490 m au niveau du laboratoire souterrain), on obtient une teneur en Fe provenant de la pyrite proche de 11 wt% (Gaucher et al., 2004). Bien évidemment, cette valeur n'est qu'une approximation moyenne étant donné que la teneur en pyrite varie suivant l'emplacement dans la couche géologique. Cependant cette approche conduit à un ordre de grandeur qui nous permet de vérifier la cohérence de notre modèle.

Tableau 18: Paramètres hyperfins (δ , ΔE_Q et Γ) obtenus à 77K pour les échantillons de COx EST40959 avant et après essai de perméation en $H_2(g)$ ($\langle \rangle$: valeur moyenne)

Echantillon	Élément	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0,02	ΔE_Q (mm.s ⁻¹) ± 0,02	Aire relative (%) ± 2	R (Fe(III)(HS) / Fe _{tot} (HS))
COx EST40959 avant réaction	Fe(III) (HS)	$\langle 0,44 \rangle$	0,45	$\langle 0,52 \rangle$	30,9	0,36 ± 0,02
	Fe(II) (BS)	0,42	0,32	0,62	14,0	
	Fe(II) (HS)	$\langle 1,22 \rangle$	0,45	$\langle 2,78 \rangle$	55,1	
C3H31a	Fe(III) (HS)	$\langle 0,49 \rangle$	0,45	$\langle 0,47 \rangle$	32,4	0,39 ± 0,02
	Fe(II) (BS)	0,42	0,32	0,62	16,8	
	Fe(II) (HS)	$\langle 1,26 \rangle$	0,39	$\langle 2,84 \rangle$	50,8	
C3H31b	Fe(III) (HS)	$\langle 0,50 \rangle$	0,42	$\langle 0,47 \rangle$	29,2	0,35 ± 0,02
	Fe(II) (BS)	0,42	0,32	0,62	17,2	
	Fe(II) (HS)	$\langle 1,25 \rangle$	0,34	$\langle 2,85 \rangle$	53,6	
C3H32a	Fe(III) (HS)	$\langle 0,48 \rangle$	0,44	$\langle 0,48 \rangle$	37,6	0,44 ± 0,02
	Fe(II) (BS)	0,42	0,32	0,62	15,6	
	Fe(II) (HS)	$\langle 1,26 \rangle$	0,36	$\langle 2,82 \rangle$	46,8	
C3H32b	Fe(III) (HS)	$\langle 0,51 \rangle$	0,44	$\langle 0,52 \rangle$	31,5	0,38 ± 0,02
	Fe(II) (BS)	0,42	0,32	0,62	17,4	
	Fe(II) (HS)	$\langle 1,26 \rangle$	0,41	$\langle 2,77 \rangle$	51,1	

Le modèle retenu représente nos échantillons de Callovo-Oxfordien comme formés de trois composantes, un doublet de Fe(III) (HS), un de Fe(II) (HS) et un de Fe(II) (BS). Le spectre associé à l'échantillon C3H31a est présenté dans la Figure 65. Les autres spectres sont présentés en annexes du chapitre 9 et celui de l'échantillon initial est exposé Figure 5 de l'article sur la spectrométrie Mössbauer (Chapitre 5).

D'après le Tableau 18, on peut remarquer que la teneur en pyrite (Fe(II) (BS)) varie d'un échantillon à un autre. On passe de 14 wt% pour l'échantillon initial à 16 et 17 wt% pour les échantillons après réaction. Bien que les échantillons utilisés proviennent de la même carotte, la teneur en pyrite peut varier le long de celle-ci. On peut supposer que cette différence peut provenir d'une réduction de la pyrite par l'hydrogène qui est thermodynamiquement possible (Truche, 2009). Une réduction de la pyrite entraînerait la formation soit de pyrrhotite soit de troilite. La pyrrhotite est une espèce magnétique à température ambiante et la troilite est paramagnétique avec un Fe(II) (HS). S'il y a présence de ces espèces, on devrait voir un changement sur le spectre, or ce n'est pas le cas. De plus, on peut également supposer la création de désordre si la pyrite réagit et donc un élargissement des raies qui n'est pas non plus visible dans notre cas. Il faut noter que la réduction de la pyrite présente une cinétique assez lente et au vu de la durée de nos essais (un jour), on peut raisonnablement négliger cette réaction.

Ensuite on peut noter que les teneurs en Fe(III) (HS) et Fe(II) (HS) varient peu avant et après réaction avec l'hydrogène et cela quel que soit l'échantillon. Le rapport R permet d'indiquer si le Fe(III) a réagi avec le gaz réducteur ou non. Pour les échantillons C3H31a et C3H32b, le rapport R est très proche de celui avant réaction. La teneur en Fe(III) (HS) n'a pas changé

avant et après réaction, ce qui indique qu'aucune réduction n'a eu lieu. Concernant l'échantillon C3H31b, le rapport R est plus faible que celui de l'échantillon initial, ce qui laisse envisager une réduction du Fe(III) (HS) en Fe(II) (HS) d'environ 5 wt%. Enfin l'échantillon C3H32b présente un rapport R plus grand, ce qui indique une éventuelle oxydation de notre échantillon. Afin de confirmer que le changement dans les teneurs en Fe provient bien de la réduction du Fe(III) structural et non de la variation de structure due à d'autres réactions (réduction de la pyrite...), nous avons réalisé les différences des spectres entre l'échantillon initial et les échantillons réduits. Ces différences confirment le fait qu'il s'agit bien du Fe(III) structural qui a réagi.

On peut en déduire dans un premier temps que l'action de l'hydrogène gazeux sur la roche argileuse est hétérogène étant donné que les teneurs en Fe varient au sein d'un même échantillon. De plus, la réactivité de l'hydrogène sur un échantillon consolidé ne semble pas être nettement accentuée par rapport aux essais sur les échantillons sous forme de poudre. Cependant, on ne peut donner de réelle conclusion quant à ces essais. En effet, l'échantillon a été en présence d'oxygène durant différentes étapes et bien qu'aucune oxydation ne fût visible en surface celui-ci a pu être oxydé et principalement le Fe(II) des minéraux argileux. Il est donc tout à fait possible que l'hydrogène gazeux ait réduit une partie du Fe(III) structural mais la réduction a pu être atténuée par l'éventuelle oxydation. De plus, l'échantillon a été réduit sous une humidité relative de 82 % et à 90°C et l'essai s'est déroulé sans maintien de l'humidité, l'échantillon s'est donc désaturé au cours de l'expérimentation (perte en masse de 0,43 g). Dans le chapitre 5, nous n'avons mis en évidence aucune réduction de l'argilite du Callovo-Oxfordien pour de faibles pressions partielles d'hydrogène et en conditions sèches comparé aux essais en suspension. Il est donc également possible qu'aucune réduction n'ait eu lieu lors de cette réaction. Une autre remarque concerne la teneur en pyrite qui est plus importante pour les échantillons C3H31 et C3H32 que pour l'échantillon initial. La présence d'une plus grande quantité de pyrite peut éventuellement être un frein à la cinétique de la réaction de réduction du Fe(III).

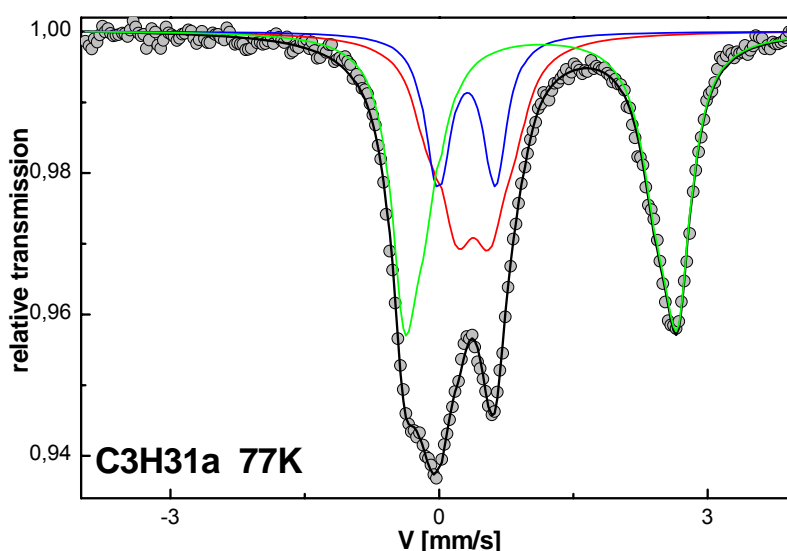


Figure 65 : Spectre Mössbauer du ^{57}Fe enregistré à $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ et à 77K de l'échantillon C3H31a après réaction avec $\text{H}_2(\text{g})$ (doublet vert : Fe(II) (HS), doublet bleu : Fe(III) (HS) et doublet rouge : Fe(II) (BS))

9.4. Conclusions sur l'effet de l'état consolidé sur la réactivité du COx

Le lien entre essai de perméation et de réactivité de l'hydrogène gazeux avec l'argilite du Callovo-Oxfordien n'est pas facile à mettre en évidence. En effet toutes les manipulations des échantillons doivent être effectuées sous atmosphère inerte et certains dispositifs expérimentaux ne le permettaient pas, comme par exemple la découpe de l'échantillon à la scie à fil. Ceci a donc causé une éventuelle oxydation du matériau qui peut donc fausser les résultats concernant la réduction du Fe(III). Les analyses par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe nous ont permis de mettre en avant une action hétérogène de $\text{H}_2(\text{g})$ sur l'échantillon et ont confirmé le fait qu'aucune (ou peu) de réduction du Fe(III) du COx n'a lieu en conditions faiblement saturées en eau. Enfin cette étude a également souligné l'intérêt de la saturation en atmosphère inerte afin de préserver l'échantillon. Ce processus a permis de limiter l'oxydation de la pyrite et ainsi d'obtenir des valeurs de perméabilité assez basses (proche de 10^{-23} m^2) comparables aux essais à température ambiante.

Pour faire une réelle comparaison avec les essais de réactivité, il aurait fallu réaliser un essai de transport sur le long terme, c'est-à-dire imposer une pression en hydrogène importante ($> 40 \text{ bar}$) pendant au minimum un mois. Cependant, les règles de sécurité du laboratoire ne nous le permettaient pas. Une expérience est actuellement en cours au Mont Terri, laboratoire souterrain pour l'étude du stockage des déchets radioactifs en Suisse, qui consiste à injecter régulièrement de l'hydrogène gazeux au sein d'une couche géologique dont les propriétés sont proches de celles du COx. Les résultats de cette étude vont nous donner des indications sur le comportement du gaz en conditions proches de celles dans le stockage. Enfin il serait intéressant de réaliser un essai de pression résiduelle en hydrogène sur un échantillon préparé sous atmosphère inerte (Chapitre 8) puis d'analyser l'échantillon en fin de réaction par spectrométrie Mössbauer. L'état saturé de l'échantillon favoriserait la réduction du Fe(III) structural et une pression partielle en hydrogène plus élevée (environ 50 bar) permettrait d'accélérer la réaction. De plus, l'essai de pression résiduelle durant plus longtemps que les essais de transport, cela augmenterait la durée d'interaction entre l'hydrogène et le Fe(III).

Conclusions générales

L'hydrogène va être produit en quantité non négligeable dans le futur stockage des déchets radioactifs, par la corrosion anaérobie des containers en acier. Le devenir de ce gaz dans l'environnement proche du stockage et dans la couche géologique Callovo-Oxfordienne doit être évalué afin d'assurer la sûreté de ce stockage.

L'objectif de cette thèse était donc l'étude des conséquences de la présence de l'hydrogène gazeux au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien selon différents aspects :

- l'estimation de la pression d'entrée du gaz au sein du milieu poreux saturé en eau
- la détermination des paramètres de transport tels que la perméabilité et le coefficient de diffusion qui représentent les mécanismes principaux de transfert du gaz au sein du matériau poreux
- l'étude de la réactivité du gaz avec l'argilite, avec la prise en compte de la sorption du gaz et de la réduction des ions ferriques structuraux Fe^{3+} .

En plus de l'argilite du Callovo-Oxfordien, des montmorillonites synthétiques avec différentes teneurs en Fe(III) , qui appartiennent à la famille des smectites, ont été étudiées comme échantillons de références. En effet, la roche naturelle du COx est principalement constituée d'un mélange interstratifié illite/smectite. Tout d'abord une caractérisation complète des échantillons étudiés a été réalisée par une combinaison de techniques d'imagerie (MEB) et d'analyses (DRX, sonde EDS, ATG-DSC...). Ces différentes analyses ont mis en évidence le caractère majoritairement micro et mésoporeux des échantillons tant pour les montmorillonites synthétiques que pour l'argilite du COx. L'analyse EDS a souligné le fait que les ions ferriques dans les montmorillonites synthétiques se trouvaient bien principalement en position structurale, mais aussi dans l'interfoliaire sous la forme d'espèces paramagnétiques telles que des nanoparticules d'hématite Fe_2O_3 .

Le gaz va être produit en continu pendant plusieurs milliers d'années entraînant l'apparition d'une bulle de gaz à l'interface colis/argilite. La bulle de gaz produite va pouvoir distribuer progressivement dans toutes les zones les plus perméables telles que les interfaces, l'EDZ et les remblais. Les essais de pression résiduelle ont permis de donner une estimation de la pression d'entrée de l'hydrogène au sein de la couche géologique. Celle-ci est comprise entre 49 et 63 bar pour un échantillon sain de COx. Sachant que la pression maximale en hydrogène attendue au sein du stockage est de 80 bar, l'hydrogène va donc pouvoir pénétrer au sein du milieu poreux entraînant ainsi une diminution locale de la pression du gaz autour du container. La roche va alors être en partie désaturée par l'entrée du gaz permettant un transfert de celui-ci via les pores par des mécanismes de perméation et de diffusion. La méthode utilisée a donné des résultats concluants avec une bonne précision. Pour un échantillon sec de COx, la perméabilité effective k_{eff} en $\text{H}_2(\text{g})$ est proche de 10^{-19} m^2 et pour un échantillon avec une saturation de 0,85 à 0,92, $k_{\text{eff}} = 10^{-23} \text{ m}^2$ à température ambiante. Concernant la diffusion, pour un échantillon sec le coefficient de diffusion apparent D_{app} est de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et pour un échantillon avec une saturation de 0,93, $D_{\text{app}} = 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 23°C. L'argilite du COx est donc peu perméable et l'hydrogène va se déplacer assez lentement dans la couche géologique. Les différents essais ont mis en évidence que les paramètres de transport étaient peu dépendants de la température et dépendaient essentiellement de la saturation du matériau.

De plus, une saturation sous atmosphère inerte permet de préserver l'échantillon et principalement dans le cas des essais à haute température, pour lesquels la réactivité des minéraux est accélérée, comme par exemple l'oxydation de la pyrite. On obtient $k_{\text{eff}} = 3,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ à 90°C et saturé sous $\text{HR} = 82\%$ en atmosphère inerte, contre $6,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour une saturation sous air dans les mêmes conditions. Ces résultats ont également souligné l'importance de saturer en eau le gaz en contact avec l'échantillon afin de limiter la désaturation de ce dernier pendant les essais.

Ces résultats de transfert de gaz ont été modélisés à l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics* afin d'estimer une valeur de coefficient de diffusion moléculaire $D_{1,2}^e$. En effet, la diffusion est régie par deux processus : la diffusion de Knudsen qui provient de l'interaction molécule-paroi des pores et la diffusion moléculaire qui est due à l'interaction entre les molécules. Le coefficient de diffusion de Knudsen est déduit directement des essais de perméation alors que le coefficient de diffusion moléculaire ne peut être obtenu directement et nécessite la résolution numérique d'un modèle. Le Dusty Gas Model, qui a bien fonctionné pour les essais similaires en gaz hélium, a été retenu, cependant pour un grand nombre de nos essais ce modèle ne représente pas bien nos résultats. On peut néanmoins souligner que le coefficient de diffusion moléculaire semble du même ordre de grandeur que celui de Knudsen $D_{i,k}$.

Les essais de réactivité de l'hydrogène avec les différents matériaux argileux ont été réalisés en système fermé via des réacteurs haute pression/haute température utilisant un chromatographe en phase gazeuse en sortie du montage. Cette méthode nous a permis d'obtenir des valeurs de sorption assez basses avec une précision correcte. Une sorption de l'hydrogène gazeux jusqu'à $0,11 \text{ wt}\%$ pour la montmorillonite synthétique sans Fe(III) a été mesurée et jusqu'à $0,05 \text{ wt}\%$ pour le COx, à $P_{\text{H}_2} = 0,45 \text{ bar}$ et $T = 90^\circ\text{C}$ en conditions sèches. Les valeurs de sorption en conditions saturées pour $P_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ bar}$ et à 90°C sont estimées du même ordre de grandeur (proche de $0,05 \text{ wt}\%$). Cette sorption de gaz va donc permettre de diminuer localement la pression en hydrogène gazeux à l'interface colis/argilite. Par exemple, pour 1 m^3 de COx sec et sous $P_{\text{H}_2} = 0,45 \text{ bar}$ et $T = 90^\circ\text{C}$, jusqu'à 18 m^3 de H_2 vont se sorber sur la roche. Cette valeur est à comparer à celle du méthane dans le cas des gaz de schistes, pour lesquels on trouve une sorption de 20 m^3 de CH_4/m^3 de roche pour $P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ atm}$ et $T = 20^\circ\text{C}$, ce qui est comparativement proche. Cette sorption de H_2 sur les matériaux argileux ne semble pas vraiment dépendre de la température dans la gamme de températures testées (25 - 120°C). Elle est par contre en partie régie par la surface spécifique du matériau. De plus, la teneur sorbée dépend fortement de la saturation du matériau. Plus l'échantillon est saturé en eau et moins celui-ci sorbe de gaz. Cette remarque a été vérifiée avec l'étude de matériaux hydrophobes qui présentent une sorption en $\text{H}_2(\text{g})$ nettement supérieure par rapport aux échantillons hydrophiles comme la montmorillonite ($11 \text{ molécules de } \text{H}_2 \cdot \text{nm}^{-2}$ contre $3,3 \text{ molécules de } \text{H}_2 \cdot \text{nm}^{-2}$). Il va donc y avoir une compétition entre l'eau et l'hydrogène pour se sorber sur les sites actifs.

Enfin l'hydrogène peut réduire des éléments oxydés de l'argilite du Callovo-Oxfordien tels que le Fe(III) structural. En conditions sèches, une réduction de $6 \text{ wt}\%$ du Fe total a été mesurée pour les montmorillonites synthétiques contenant du Fe(III) et aucune réduction pour les échantillons de COx. En suspension, une réduction de $9 \text{ wt}\%$ du Fe total du COx a été observée, mettant en évidence une réaction facilitée par la présence d'eau. Ces résultats indiquent un mécanisme différent de réduction à l'œuvre en conditions sèches ou aqueuses. Ceci est confirmé par l'analyse par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe qui indique des paramètres hyperfins différents pour les deux conditions. En suspension, on obtient un résultat

similaire à la réduction obtenue en utilisant du dithionite de sodium, alors qu'en conditions sèches le Fe obtenu présente des paramètres hyperfins compris entre ceux du Fe(III) et ceux du Fe(II) haut spin. On suppose l'apparition d'un système covalent tel que des couples Fe(III)-Fe(II) au sein de l'argile, comme il en existe dans la magnétite. Un système mixte haut spin/bas spin, qui pourrait également expliquer ces résultats Mössbauer, semble moins probable. Enfin la réduction dépend également de la présence d'espèces telles que l'hématite dans l'espace interfoliaire, qui peut empêcher la réduction par l'hydrogène.

Pour conclure, les différentes expérimentations réalisées au cours de ce travail nous ont permis de mieux comprendre l'effet de l'hydrogène au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Tout d'abord, la pression d'entrée, estimée à environ 50 bar, nous indique que l'hydrogène va pénétrer dans le milieu poreux saturé, permettant ainsi une diminution locale de la pression au niveau de l'environnement proche des containers de stockage. Le transfert de gaz par perméation et par diffusion va être peu affecté par les conditions de température, mais fortement par la saturation du milieu. Cette conclusion est également valable dans le cas de la sorption qui diminue fortement avec la saturation. Ce processus va permettre de diminuer localement la pression en $H_2(g)$, entraînant ainsi une modification dans les paramètres de transfert par diffusion et perméation. On pourra observer entre autres un léger ralentissement du gaz. Concernant la réduction du Fe(III) structural, celle-ci a lieu principalement en suspension et est limitée en conditions sèches. En milieu complètement saturé en eau, on peut s'attendre à une réduction d'une partie du Fe(III) structural par l'hydrogène. L'hydrogène gazeux peut donc avoir un impact sur les propriétés d'oxydo-réduction de la roche saturée. Ce processus va permettre de diminuer localement la pression en hydrogène au sein du stockage. Alors que pour un échantillon partiellement saturé et pour de faibles pressions en $H_2(g)$, le Callovo-Oxfordien est géochimiquement stable vis-à-vis de ce gaz réducteur.

Perspectives

Ce travail étant assez novateur, notamment au niveau de la réactivité de l'hydrogène gazeux avec des matériaux argileux et des mesures de paramètres de transport avec l'hydrogène, les perspectives sont assez nombreuses pour continuer à comprendre tous les phénomènes d'interaction.

Au niveau de la réactivité de l'hydrogène gazeux, il serait intéressant par la suite d'estimer l'effet de la durée de la réaction sur la sorption du gaz et sur la réduction des ions ferriques structuraux. En effet, nous avons choisi arbitrairement de faire évoluer les systèmes réactionnels pendant plus d'un mois mais il serait intéressant de faire un essai pendant 6 mois voire un an. Les essais réalisés pendant environ 40 jours indiquent une sorption assez faible allant jusqu'à 9 wt% de réduction du Fe total pour une suspension de COx. La cinétique de réaction semble donc lente et on peut imaginer une réduction plus importante en augmentant la durée de réaction.

Un autre aspect est l'observation par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe des échantillons de montmorillonites synthétiques avec du Fe(III) après réduction par $\text{H}_2(\text{g})$ en conditions sèches pour lesquels on obtient un système complexe Fe(III)-Fe(II) ou Fe(II) (haut spin)-Fe(II) (bas spin). L'hypothèse privilégiée est la présence d'un système de valence mixte Fe(III)-Fe(II), déjà observé dans la magnétite. Cependant pour vérifier nos suppositions, une étude plus approfondie par spectrométrie Mössbauer serait nécessaire ainsi qu'une modélisation afin de prédire les zones de réduction du Fe(III) structural dans les argiles.

Dans ce travail, une comparaison de la sorption des trois gaz très étudiés en ce moment (H_2 , CH_4 et CO_2) a été réalisée sur la base des résultats de la littérature. Pour pousser cette comparaison, il serait intéressant d'effectuer un essai de sorption avec un mélange gazeux contenant les trois gaz et d'estimer, à l'aide du chromatographe en phase gazeuse, la teneur en chaque gaz sorbé sur le matériau. Ces résultats pourraient être comparés à ceux observés lors du stockage de gaz de ville (mélange de CH_4 et H_2 principalement) dans des réservoirs naturels. Ainsi nous pourrions réellement estimer la capacité de sorption de ces gaz sur nos échantillons pour différentes conditions expérimentales.

Enfin l'effet des *Archaea* sur notre système H_2 /argilite est un point important à évaluer. Comme les bactéries, les *Archaea* (ou archées) ne présentent ni noyau ni organites intracellulaires. Ces micro-organismes sont très diversifiés et certains sont reconnus pour leur capacité à vivre dans des conditions extrêmes. On suspecte la formation de CH_4 dans nos conditions de réaction en solution. Une formation abiotique de CH_4 est cependant difficile à justifier mécaniquement, ce qui pousse à supposer que des *Archaea* peuvent se multiplier au cours de la réaction. A la vue de la durée des expériences (40 jours), il est possible d'avoir eu un développement de tels micro-organismes et notamment des *Archaea* méthanogènes qui vont produire du CH_4 à partir de H_2 et du CO_2 (Libert et al., 2011). La température idéale pour de tels organismes est comprise entre 30 et 40°C. Nos essais étant réalisés à 90°C, il est peu probable que des bactéries survivent ou se développent dans ces conditions, sinon des «extrémophiles» telles que les *Archaea*. Pour estimer la production de méthane en présence de H_2 et des *Archaea*, on pourrait réaliser un essai en solution avec des *Archaea* méthanogènes à différentes températures et comparer avec les essais en condition abiotique. Il faudrait également étudier les conditions de viabilité de ces organismes dans nos conditions de réaction. Si on observe effectivement leur formation au cours de nos expériences, alors il faudra distinguer la proportion de H_2 qui a pu réagir avec les *Archaea* et celle avec l'échantillon.

Concernant les essais de transport, une des premières perspectives est d'améliorer le dispositif expérimental afin de maintenir les échantillons sous fort taux de saturation à des températures supérieures à 30°C. En effet, des pots humidificateurs de gaz étaient prévus, mais ils nous ont posé beaucoup de problèmes techniques, ce qui a conduit à ne pas les utiliser. Il serait possible de réaliser les essais de transport dans une enceinte thermostatée avec une humidité relative contrôlée ou alors d'utiliser des générateurs de gaz humides. De plus, une analyse plus poussée des résultats ainsi que des simulations supplémentaires sous COMSOL nous permettront de comprendre pourquoi l'utilisation du DGM n'a pas fonctionné.

Ensuite nous avons choisi de déterminer la pression résiduelle, qui présente une méthode expérimentale plus accessible que les méthodes traditionnelles de mesure de pression d'entrée. Par la suite, la mesure de la pression d'entrée réelle de $H_2(g)$ à travers l'argilite permettrait de compléter les informations obtenues avec la pression résiduelle. La méthode pas à pas pourra être utilisée avec soit en sortie des tuyaux chauffées à 100°C de manière à éviter la condensation de l'eau, soit des pièges à humidité et, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse par exemple, établir à partir de quelle pression l'hydrogène sort de manière continue du matériau. De plus, la compréhension des évolutions atypiques de pression en aval (présence de la «bosse» de pression) serait intéressante à évaluer afin de déterminer quelle hypothèse proposée est la plus plausible.

Enfin pour les essais développés à forte saturation, on peut se poser la question sur la proportion du transfert dû à l'hydrogène dissous et celui dû à l'hydrogène gazeux. Pour cela, des expérimentations pour déterminer le coefficient de diffusion de gaz dissous seraient intéressantes à réaliser, d'autant plus qu'il s'agit d'un des modes de transport de l'hydrogène dans le stockage. Une méthode consisterait à utiliser un montage identique à celui de nos essais de transport et à mettre en eau tout le circuit. De l'hydrogène sera injecté en amont et au bout d'un temps déterminé, un certain volume d'eau en aval serait récupéré puis évaporé dans un récipient étanche afin d'analyser le gaz potentiellement présent avec le GC. Cependant ces manipulations risquent d'être assez longues vu que le coefficient de diffusion du gaz dissous est généralement beaucoup plus faible que le coefficient de diffusion du gaz.

Au cours de ces travaux, l'effet de l'état consolidé sur la réactivité a été évalué afin d'établir un lien entre les essais de transport et de réactivité. Outre l'effet sur la réactivité, nous pourrions estimer l'effet de la pression sur la sorption de l'hydrogène gazeux sur le matériau étudié. Pour cela, nous pourrions placer en amont de la cellule un système de mesure du gaz inerte utilisé en aval (N_2 ou He) en plus du système de mesure de l'hydrogène en aval. Ceci nous permettrait de mettre en évidence un retard de l'hydrogène gazeux vis-à-vis d'un autre gaz.

Une perspective à court terme sera d'interpréter les données des essais de diffusion de neutrons obtenues à ISIS et également à l'ILL réalisés au cours du mois de septembre 2012. Ces résultats devront nous donner de précieuses informations quant aux modes d'interactions de l'hydrogène avec les échantillons argileux.

Bien que certaines de nos expériences ne soient pas tout à fait représentatives des conditions au sein de la couche du Callovo-Oxfordien, une partie des résultats, en particulier ceux portant sur la sorption de $H_2(g)$ sur le COx, pourra dans un premier temps être vérifiée in

situ en comparant les mesures réalisées au laboratoire souterrain à Mont Terri (Suisse) sur l'argile à Opalinus. En effet, il a été mis en avant une décroissance anormalement rapide de la teneur en hydrogène dès son contact avec la roche, comparée à des gaz inertes tels que l'hélium ou le néon dont la concentration reste stable dans le temps (communication personnelle, Agnès Vinsot, ANDRA). Ce comportement peut en partie s'expliquer par une sorption du gaz sur le matériau argileux. Par la suite, des essais de sorption de l'hydrogène sur l'argile à Opalinus vont être réalisés afin de comprendre ces résultats. Puis les résultats de la thèse pourront dans un deuxième temps être implémentés dans les bases de calcul de l'ANDRA pour la sûreté du stockage géologique des déchets radioactifs. Elles devraient conduire à une estimation plus basse de la taille du panache d'hydrogène gazeux émis par la corrosion des conteneurs.

Enfin, à l'avenir, des essais de transfert et de sorption de $H_2(g)$ in situ pourraient permettre à l'ANDRA de compléter et vérifier nos résultats expérimentaux. Des expérimentations avec l'hydrogène gazeux sont actuellement en cours au sein du laboratoire souterrain du Mont Terri en Suisse, mais d'autres laboratoires souterrains existent en France où de telles mesures pourraient être réalisées. Ceci permettrait d'étudier l'impact de la composition de la roche et des différentes conditions en profondeur sur la sorption et les propriétés de transport du gaz. De plus, une étude d'un site de production naturelle d'hydrogène pourrait être intéressante afin d'évaluer les teneurs produites en gaz avec la profondeur et d'étudier les mécanismes de formation de ce vecteur énergétique. Par exemple, l'équipe du Dr Valdimir Larin de l'Institut de Physique de la Terre de Moscou (Larin, 1993; Rogozhin et al., 2010) a démontré l'existence d'émission de $H_2(g)$ près de Moscou qui remonte à travers le sol au niveau de «cheminées» avec une concentration allant jusqu'à 14 000 ppmv. L'origine de cet hydrogène n'est pas encore connue à l'heure actuelle.

Références bibliographiques

- Addison, W., E., et Sharp, J.H., 1963, Redox behaviour of iron in hydroxylated silicates. Clays and Clay Minerals, 11th National Conference.
- AFNOR, Janvier 2006, ISO 483.
- AirLiquide, 1976, Encyclopédie des gaz Elsevier, Amsterdam.
- Anbia, M., Hoseini, V. et Sheykhi, S., 2012, Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235). Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 18, p. 1149-1152.
- ANDRA, 2005, Phenomenological evolution of the geological repository. Available on www.andra.fr, 239 p.
- ANDRA, 2009, Inventaire National, www.andra.fr.
- Bachaud, P., 2010, Stockage du CO₂ dans les aquifères profonds. Etude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération. Grenoble, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 204 p.
- Baehr, A.L. et Bruell, C.J., 1990, Application of the Stefan-Maxwell equations to determine limitations of Fick's Law when modeling organic vapor transport in sand columns. Water Resources Research, v. 26, p. 1155-1163.
- Bataillon, C., Musy, C. et Roy, M., 2001, Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié. Journal de Physique IV, v. 11, p. 267-274.
- Bear, J., 1988, Dynamics of fluids in porous media: New York, Dover Publications.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G. et Lagaly, G., 2006, Handbook of clay science, Elsevier.
- Berndt, M.E., Allen, D.E. et Seyfried, W.E., 1996, Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bars. Geology, v. 24, p. 351-354.
- Berne, P., Brouard, C., Duhart-Barone, A., Grec, D., Le Cocguen, A. et Pocachard, J., 2009, Latest methodological developments for the measurement of diffusion and permeation coefficients in concretes and clays, Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), First International Conference, p. 1-7.
- Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M. et Jullien, M., 2006, Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, v. 31, p. 618-625.
- Bird, B.R., Stewart, W.E. et Lightfoot, E.N., 1960, Transport Phenomena, John Wiley & Sons.
- Bird, G.A., 1983, Definition of mean free path for real gases. Physics of Fluids, v. 26, p. 3222-3223.
- Borchers, C., Michler, T. et Pundt, A., 2008, Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. Advanced Engineering Materials, v. 10, p. 11-23.
- Botzung, M., Chaudourne, S., Gillia, O., Perret, C., Latroche, M., Percheron-Guegan, A. et Marty, P., 2008, Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 98-104.
- Boulin, P., 2008, Expérimentation et modélisation du transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 316 p.
- Boulin, P.F., Angulo-Jaramillo, R., Daian, J.-F., Talandier, J. et Berne, P., 2008, Experiments to estimate gas intrusion in Callovo-oxfordian argillites. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, v. 33, p. 225-230.

- Boulin, P.F., Angulo-Jaramillo, R., Talandier, J., Berne, P. et Daian, J.F., 2012, Contribution of the Dusty Gas Model to Permeability/Diffusion Tests on Partially Saturated Clay Rocks. *Transport in Porous Media*, p. 1-26.
- Boulin, P.F., Bretonnier, P., Vassil, V., Samouillet, A., Fleury, M. et Lombard, J.-M., 2011, Entry pressure measurements using three unconventional experimental methods, *International Symposium of the Society of Core Analysts*, September 18th-21th: Austin, Texas.
- Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H. et Krooss, B.M., 2008, Carbon dioxide storage potential of shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 2, p. 297-308.
- Busch, A. et Gensterblum, Y., 2011, CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*.
- Busch, A., Krooss, B.M., Gensterblum, Y., van Bergen, F. et Pagnier, H.J.M., 2003, High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 78-79, p. 671-674.
- Campos, F., De la Torre, L., Roman, M., Garcia, A. et Elguezabal, A.A., 2008, Montmorillonite clay intercalated with nanoparticles for hydrogen storage. *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 9, p. 482-485.
- Carles, P., Bachaud, P., Lasseur, E., Berne, P. et Bretonnier, P., 2010, Confining properties of carbonaceous Dogger caprocks (Parisian Basin) for CO₂ storage purpose. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 65, p. 461-472.
- Carvalho, A.J.F., Job, A.E., Alves, N., Curvelo, A.A.S. et Gandini, A., 2003, Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 53, p. 95-99.
- Chambers, A., Park, C., Baker, R.T.K. et Rodriguez, N.M., 1998, Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 4253-4256.
- Charlet, L., Chakraborty, S., Varma, S., Tournassat, C., Wolthers, M., Chatterjee, D. et Ross, G.R., 2005, Adsorption and Heterogeneous Reduction of Arsenic at the Phyllosilicate-Water Interface, *Advances in Arsenic Research*, Volume 915: ACS Symposium Series, American Chemical Society, p. 41-59.
- Cheng, H., Pez, G.P. et Cooper, A.C., 2001, Mechanism of Hydrogen Sorption in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, p. 5845-5846.
- Choi, H.J., Dinca, M., Dailly, A. et Long, J.R., 2010, Hydrogen storage in water-stable metal-organic frameworks incorporating 1,3- and 1,4-benzenedipyrazolate. *Energy & Environmental Science*, v. 3, p. 117-123.
- Choquel, A., 1996, Natural Gas Storage. *Oil & Gas Science and Technology*, Rev. IFP, v. 51, p. 677-689.
- Chowdhury, P., Mekala, S., Dreisbach, F. et Gumma, S., 2012, Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 246-252.
- Claret, F., Sakharov, B., A., Drets, V., A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L. et Lanson, B., 2004, Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, v. 52, p. 515-532.
- Cracknell, R.F., Gordon, P. et Gubbins, K.E., 1993, Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 494-499.

- Cradwick, P.D.G., Farmer, V.C., Russel, J.D., Masson, C.R., Wada, K. et Yoshinaga, N., 1972, Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure. *Nature Physical Science*, v. 240, p. 187-189.
- Crane, C., 1988, Flow of fluids through valves, fittings and pipe, Technical Paper, N°410 (TP410).
- Crosdale, P.J., Moore, T.A. et Mares, T.E., 2008, Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology*, v. 76, p. 166-174.
- Cross, M.M., Manning, D.A.C., Bottrell, S.H. et Worden, R.H., 2004, Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, v. 35, p. 393-404.
- Crozier, T.E. et Yamamoto, S., 1974, Solubility of hydrogen in water, sea water, and sodium chloride solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 19, p. 242-244.
- Cygan, R.T., Guggenheim, S. et Koster van Groos, A.F., 2004, Molecular Models for the Intercalation of Methane Hydrate Complexes in Montmorillonite Clay. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 15141-15149.
- Dana, E. et Skoczylas, F., 1999, Gas relative permeability and pore structure of sandstones. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, v. 36, p. 613-625.
- Dana, E. et Skoczylas, F., 2002a, Experimental study of two-phase flow in three sandstones. Capillary pressure curve measurement and relative permeability pore space capillary models. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 28, p. 1965-1981.
- Dana, E. et Skoczylas, F., 2002b, Experimental study of two-phase flow in three sandstones. I. Measuring relative permeabilities during two-phase steady-state experiments. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 28, p. 1719-1736.
- De Marsily, G., 1986, *Quantitative Hydrogeology*, Academic Press, 215 p.
- del Campillo, M.C., Torrent, J. et Loeppert, R.H., 1992, The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain. *Geoderma*, v. 52, p. 149-160.
- Denaix, L., Lamy, I. et Bottero, J.Y., 1999, Structure and affinity towards Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 158, p. 315-325.
- Dericbourg, J., 1976, Adsorption de l'hydrogene sur le graphite. *Surface Science*, v. 59, p. 565-574.
- Didier, M., Bardelli, F., Vitillo, J.G., Brendlé, J., Faust A.-C., Charlet, L. et Giffaut, E., 2012 (submitted), High pressure hydrogen sorption on synthetic Na-montmorillonites and Callovo-Oxfordian clayrock. *Applied Clay Science*.
- Didier, M., Leone, L., Greneche, J.-M., Giffaut, E. et Charlet, L., 2012a, Adsorption of Hydrogen Gas and Redox Processes in Clays. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 3574-3579.
- Didier, M., Talandier, J., Berne, P. et Charlet, L., 2012b, Expériences de transfert de l'hydrogène gazeux à travers l'argilite du Callovo-Oxfordien, Transfert 2012, 20-22 mars, Volume N° ISBN: 978-2-915913-28-6: Lille, Hermès Science Publications, 10 p.
- Dinca, M., Dailly, A., Liu, Y., Brown, C.M., Neumann, D.A. et Long, J.R., 2006, Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 16876-16883.

- Dinca, M. et Long, J.R., 2005, Strong H₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 9376-9377.
- Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q. et Li, J., 2007, Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 4998-5004.
- Dridi, W., 2005, Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux: application à l'évolution d'un stockage de déchets radioactifs, Marne la Vallée, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 212 p.
- Drits, V.A. et Manceau, A., 2000, A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 185-195.
- Egermann, P., Lombard, J.-M. et Bretonnier, P., 2006, A fast and accurate method to measure threshold capillary pressure of caprocks under representative conditions, *International Symposium of the Society of Core Analysts Trondheim, Norway*, Institut Français du Pétrole, p. 1-14.
- Escoffier, S., Homand, F., Giraud, A., Hoteit, N. et Su, K., 2005, Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone. *Engineering Geology*, v. 81, p. 329-340.
- Favre, F., Stucki, J.W. et Boivin, P., 2006, Redox properties of structural Fe in ferruginous smectite. A discussion of the standard potential and its environmental implications. *Clays and Clay Minerals*, v. 54, p. 466-472.
- Foh, S., Novil, M., Rockar, E. et Randolph, P., 1979, Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields], p. 268.
- Fontecilla-Camps, J.C., Amara, P., Cavazza, C., Nicolet, Y. et Volbeda, A., 2009, Structure–function relationships of anaerobic gas-processing metalloenzymes. *Nature*, v. 460, p. 814-822.
- Freni, A., Cipiti, F. et Cacciola, G., 2009, Finite element-based simulation of a metal hydride-based hydrogen storage tank. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 8574-8582.
- Fu, H., Trouw, F. et Sokol, P.E., 1999, A Quasi-Elastic and Inelastic Neutron Scattering Study of H₂ in Zeolite. *Journal of Low Temperature Physics*, v. 116, p. 149-165.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. et Giddings, J.C., 1966, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 58, p. 18-27.
- Gallé, C., 2000, Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 85-97.
- Gan Huamin, Stucki, J.W. et Bailey, G.W., 1992, Reduction of structural iron in ferruginous smectite by free radicals. *Clays and Clay Minerals*, v. 40, p. 659-665.
- García Blanco, A.A., Vallone, A.F., Gil, A. et Sapag, K., 2012, A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.
- Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S. et Krooss, B.M., 2012, High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from The Netherlands. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 4995-5004.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Negral, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabere, A. et Bouchet, A., 2004, ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 29, p. 55-77.
- Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C. et Altmann, S., 2009, A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 6470-6487.

- Geatches, D.L., Clark, S.J. et Greenwell, H.C., 2012, Iron reduction in nontronite-type clay minerals: Modelling a complex system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 81, p. 13-27.
- Géhin, A., Grenèche, J.M., Tournassat, C., Brendlé, J., Rancourt, D.G. et Charlet, L., 2007, Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 863-876.
- Giesting, P., Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F. et Busch, A., 2012a, Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars: Implications for CO₂ sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 8, p. 73-81.
- Giesting, P., Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F. et Busch, A., 2012b, X-ray Diffraction Study of K- and Ca-Exchanged Montmorillonites in CO₂ Atmospheres. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 5623-5630.
- Gil, A., Trujillano, R., Vicente, M.A. et Korili, S.A., 2007, Analysis of the Structure of Alumina-pillared Clays by Nitrogen and Carbon Dioxide Adsorption. *Adsorption Science & Technology*, v. 25, p. 217-226.
- Gil, A., Trujillano, R., Vicente, M.A. et Korili, S.A., 2009, Hydrogen adsorption by microporous materials based on alumina-pillared clays. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 8611-8615.
- González Sánchez, F., Van Loon, L.R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M.A. et Diamond, L.W., 2008, Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 3840-3851.
- Gregg, S.J. et Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, surface area and porosity (2nd ed.): London, Academic Press Inc.
- Guillou, L., 2005, Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi. Thèse de doctorat, de l'Ecole Centrale de Lille et de l'Université Technologique de Compiègne, 214 p.
- Han, F., Busch, A., van Wageningen, N., Yang, J., Liu, Z. et Krooss, B.M., 2010, Experimental study of gas and water transport processes in the inter-cleat (matrix) system of coal: Anthracite from Qinshui Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, v. 81, p. 128-138.
- Hauteville, Y., Michels, R., Malartre, F., Elie, M. et Trouiller, A., 2007, Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry.: Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France). *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 736-759.
- Hejtmánek, V., Šolcová, O. et Schneider, P., 2003, Gas permeation in porous solids: Two measurement modes. *Chemical Engineering Communications*, v. 190, p. 48 - 64.
- Hildenbrand, A., 2003, Fluid transport processes in mudstones, Thesis, Aachen
- Hildenbrand, A., Schlömer, S. et Krooss, B.M., 2002, Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks. *Geofluids*, v. 2, p. 3-23.
- Hoch, A. et Wendling, J., 2011, Migration of gases around a cell containing high-activity vitrified wastes during the operational phase. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 36, p. 1743-1753.
- Holloway, S., 1997, An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, v. 38, Supplement, p. S193-S198.
- Horseman, S.T., Harrington, J.F. et Sellin, P., 1999, Gas migration in clay barriers. *Engineering Geology*, v. 54, p. 139-149.

- Huang, H., Zhang, W., Liu, D., Liu, B., Chen, G. et Zhong, C., 2011, Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 6297-6305.
- Huesemann, M.H., Hausmann, T.S., Carter, B.M., Gerschler, J.J. et Benemann, J.R., 2009, Hydrogen Generation Through Indirect Biophotolysis in Batch Cultures of the Nonheterocystous Nitrogen-Fixing Cyanobacterium *Plectonema boryanum*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 162, p. 208-220.
- Ikeda, T., Otsuka, T. et Tanabe, T., 2011, Hydrogen permeation in metals near room temperature by a tritium tracer technique. *Journal of Nuclear Materials*, v. 417, p. 568-571.
- IPCC, 2005, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press.
- Islamgaliev, R.K., Kazyhanov, V.U., Shestakova, L.O., Sharafutdinov, A.V. et Valiev, R.Z., 2008, Microstructure and mechanical properties of titanium (Grade 4) processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, v. 493, p. 190-194.
- Jacops, E., Volckaert, G., Maes, N., Weetjens, E., Maes, T. et Vandervoort, F., 2010, A method for the determination of gas diffusion coefficients in undisturbed Boom clay, *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, March 29th - April 1st Nantes.
- Jauregui-Haza, Pardillo-Fontdevila, E.J., Wilhelm, A.M. et Delmas, H., 2004, Solubility of hydrogen and carbon monoxide in water and some organic solvents. *Latin American Applied Research* v. 34, p. 71-74.
- Jozwiak, W.K., Kaczmarek, E., Maniecki, T.P., Ignaczak, W. et Maniukiewicz, W., 2007, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 17-27.
- Jung, J.H., Han, W.S., Rim, J.A., Lee, S.J., Cho, S.J., Kim, S.Y., Kang, J.K. et Shinkai, S., 2006, Hydrogen Adsorption in Periodic Mesoporous Organic and Inorganic Silica Materials at Room Temperature. *Chemistry Letters*, v. 35, p. 32-33.
- Kadono, K., Kajiura, H. et Shiraishi, M., 2003, Dense hydrogen adsorption on carbon subnanopores at 77 K. *Applied Physics Letters*, v. 83, p. 3392-3394.
- Karaiskakis, G. et Gavril, D., 2004, Determination of diffusion coefficients by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1037, p. 147-189.
- Kim, D., Jung, D.H., Choi, S.B., Yoon, J.H., Kim, J., Choi, K. et Choi, S.-H., 2008, A density functional theory study on the interaction of hydrogen molecules with aromatic linkers in metal-organic frameworks. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 1428-1431.
- Kirsch, R., Fellhauer, D., Altmaier, M., Neck, V., Rossberg, A., Fanghänel, T., Charlet, L. et Scheinost, A.C., 2011, Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with Magnetite, Mackinawite, and Chukanovite. *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 7267-7274.
- Klinkenberg, L.J., 1941, The permeability of porous media to liquids and gases. *American Petroleum Institute* p. 200-213.
- Komadel, P., Lear, P.R. et Stucki, J.W., 1990, Reduction and reoxidation of Nontronite - Extent of reduction and reaction-rates. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, p. 203-208.
- Komadel, P., Madejová, J. et Stucki, J.W., 2006, Structural Fe(III) reduction in smectites. *Applied Clay Science*, v. 34, p. 88-94.
- Krishna, R. et Wesselingh, J.A., 1997, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, v. 52, p. 861-911.
- Kvenvolden, K.A., 1988, Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, v. 71, p. 41-51.

- Landais, P., 2006, Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in a clay formation. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 88, p. 32-36.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M. et Plancon, A., 2005, Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, v. 53, p. 597-612.
- Larin, V.N., 1993, Hydridic earth: the new geology of our primordial hydrogen-rich planet, Polar Pub. (Calgary).
- Lear, P.R. et Stucki, J., 1985, Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and clay minerals*, v. 33, p. 539-545.
- Lee, J.Y., Wu, H. et Li, J., 2012, An investigation of structural and hydrogen adsorption properties of microporous metal organic framework (MMOF) materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p. 10473-10478.
- Lee, S.-Y. et Holder, G.D., 2001, Methane hydrates potential as a future energy source. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 181-186.
- Lee, T.B., Kim, D., Jung, D.H., Choi, S.B., Yoon, J.H., Kim, J., Choi, K. et Choi, S.-H., 2007, Understanding the mechanism of hydrogen adsorption into metal organic frameworks. *Catalysis Today*, v. 120, p. 330-335.
- Lefebvre, R., 2006, Ecoulement multiphase en milieux poreux, Notes de cours 6^e édition, INRS Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 371 p.
- Li, S., Dong, M., Li, Z., Huang, S., Qing, H. et Nickel, E., 2005, Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field. *Geofluids*, v. 5, p. 326-334.
- Libert, M., Bildstein, O., Esnault, L., Jullien, M. et Sellier, R., 2011, Molecular hydrogen: An abundant energy source for bacterial activity in nuclear waste repositories. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 36, p. 1616-1623.
- Liu, G. et Smirnov, A.V., 2008, Modeling of carbon sequestration in coal-beds: A variable saturated simulation. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2849-2858.
- Liu, Y., Liu, J., Chang, M. et Zheng, C., 2012, Theoretical studies of CO₂ adsorption mechanism on linkers of metal-organic frameworks. *Fuel*, v. 95, p. 521-527.
- Loida, A., Metz, V., Kienzler, B. et Geckeis, H., 2005, Radionuclide release from high burnup spent fuel during corrosion in salt brine in the presence of hydrogen overpressure. *Journal of Nuclear Materials*, v. 346, p. 24-31.
- Lovell, A., Fernandez-Alonso, F., Skipper, N.T., Refson, K., Bennington, S.M. et Parker, S.F., 2008, Quantum Delocalization of Molecular Hydrogen in Alkali-Graphite Intercalates. *Physical Review Letters*, v. 101, p. 126101.
- Macrossan, M.N., 2003, μ -DSMC: a general viscosity method for rarefied flow. *Journal of Computational Physics*, v. 185, p. 612-627.
- Madina, V. et Azkarate, I., 2009, Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 5976-5980.
- Malbrunot, P., Vidal, D. et Vermesse, J., 1996, Storage of gases at room temperature by adsorption at high pressure. *Applied Thermal Engineering*, v. 16, p. 375-382.
- Malikova, N., Cadène, A., Marry, V., Dubois, E. et Turq, P., 2006, Diffusion of Water in Clays on the Microscopic Scale: Modeling and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 3206-3214.
- Mansour, C., 2007, Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à eau sous pression. Thèse de doctorat Paris VI, Université Pierre et Marie Curie, 193 p.

- Mansour, C., Lefèvre, G., Pavageau, E.M., Catalette, H., Fédoroff, M. et Zanna, S., 2009, Sorption of sulfate ions onto magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 77-82.
- Marella, M. et Tomaselli, M., 2006, Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage. *Carbon*, v. 44, p. 1404-1413.
- Marry, V. et Turq, P., 2003, Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 1832-1839.
- Massoudi, R. et King, A.D., 1974, Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25.deg. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 78, p. 2262-2266.
- McCollom, T.M. et Bach, W., 2009, Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 856-875.
- Meyn, 1999, Die Bedeutung des Sperrdrucks (threshold pressure) für den Fluidtransport in neidrigstpermeablen Gesteinen: Experimentelle und theoretische Aspekte, DGMK Spring Conference p. 255-264.
- Moldrup, P., Yoshikawa, S., Olesen, T., Komatsu, T. et Rolston, D.E., 2003, Air Permeability in Undisturbed Volcanic Ash Soils: Predictive Model Test and Soil Structure Fingerprint. *Soil Science Society of America Journal*, v. 67, p. 32-40.
- Mondelli, C., Gonzalez, M.A., Albergamo, F., Carbajo, C., Torralvo, M.J., Enciso, E., Bermejo, F.J., Fernandez-Perea, R., Cabrillo, C., Leon, V. et Saboungi, M.L., 2006, Collective excitations in liquid D-2 confined within the mesoscopic pores of a MCM-41 molecular sieve. *Physical Review B*, v. 73., p. 094206.
- Mu, D., Liu, Z.-S., Huang, C. et Djilali, N., 2008, Determination of the effective diffusion coefficient in porous media including Knudsen effects. *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 4, p. 257-260.
- Mueller, T. et Ceder, G., 2005, A density functional theory study of hydrogen adsorption in MOF-5. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 17974-17983.
- Murray, L.J., Dinca, M. et Long, J.R., 2009, ChemInform Abstract: Hydrogen Storage in Metal - Organic Frameworks. *ChemInform*, v. 40, p. 1294-1314.
- Ortiz, L., Volckaert, G. et Mallants, D., 2002, Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology*, v. 64, p. 287-296.
- Palomino, G.T., Carayol, M.R.L. et Arean, C.O., 2006, Hydrogen adsorption on magnesium-exchanged zeolites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 2884-2885.
- Pang, J.-m., Guo, P.-m., Zhao, P., Cao, C.-z. et Zhang, D.-w., 2009, Influence of Size of Hematite Powder on Its Reduction Kinetics by H₂ at Low Temperature. *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 16, p. 07-11.
- Park, S.-H. et Sposito, G., 2003, Do Montmorillonite Surfaces Promote Methane Hydrate Formation? Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 2281-2290.
- Patchkovskii, S., Tse, J.S., Yurchenko, S.N., Zhechkov, L., Heine, T. et Seifert, G., 2005, Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 102, p. 10439-10444.
- Pianwanit, A., Kritayakornupong, C., Vongachariya, A., Selphusit, N., Ploymeerusmee, T., Remsungnen, T., Nuntasri, D., Fritzsche, S. et Hannongbua, S., 2008, The optimal binding sites of CH₄ and CO₂ molecules on the metal-organic framework MOF-5: ONIOM calculations. *Chemical Physics*, v. 349, p. 77-82.

- Piiper, J. et Worth, H., 1980, Value and limits of Graham's law for prediction of diffusivities of gases in gas mixtures. *Respiration Physiology*, v. 41, p. 233-240.
- Pitteloud, C., Powell, H.D., Soper, A.K. et Benmore, C.J., 2000, The structure of interlayer water in Wyoming montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Physica B: Condensed Matter*, v. 276–278, p. 236-237.
- Powell, D.H., Fischer, H.E. et Skipper, N.T., 1998, The Structure of Interlayer Water in Li–Montmorillonite Studied by Neutron Diffraction with Isotopic Substitution. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 10899-10905.
- Purewal, J.J., Keith, J.B., Ahn, C.C., Fultz, B., Brown, C.M. et Tyagi, M., 2009, Adsorption and melting of hydrogen in potassium-intercalated graphite. *Physical Review B*, v. 79, p. 054305.
- Purwanto, Deshpande, R.M., Chaudhari, R.V. et Delmas, H., 1996, Solubility of Hydrogen, Carbon Monoxide, and 1-Octene in Various Solvents and Solvent Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, p. 1414-1417.
- Ramirez-Cuesta, A.J. et Mitchell, P.C.H., 2007, Hydrogen adsorption in a copper ZSM5 zeolite: An inelastic neutron scattering study. *Catalysis Today*, v. 120, p. 368-373.
- Reardon, E.J., 1995, Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement and Interpretation of Hydrogen Evolution Rates. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 2936-2945.
- Rodwell, W., 2003, Final Report on the Treatment in Safety Assessments of Issues Arising from Gas Generation (GASNET) *in* Technology, N.S.a., ed.
- Rogozhin, E., Gorbatiykov, A., Larin, N. et Stepanova, M., 2010, Deep structure of the Moscow Aulacogene in the western part of Moscow. *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*, v. 46, p. 973-981.
- Rojey, A. et Torp, T.A., 2005, Capture and geological storage of CO₂: an overview. *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP*, v. 60, p. 441-448.
- Rouilly, A., Rigal, L. et Gilbert, R.G., 2004, Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer*, v. 45, p. 7813-7820.
- Rouquerol, J., 1994, Recommendations for the characterization of porous solid (Technical Report). *Pure & Applied Chemistry*, v. 66, p. 1739-1758.
- Rowsell, J.L.C., Eckert, J. et Yaghi, O.M., 2005, Characterization of H-2 binding sites in prototypical metal-organic frameworks by inelastic neutron scattering. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 14904-14910.
- Rudd, N. et Pandey, G.N., 1973, Threshold pressure profiling by continuous injection, SPE 4597, Technical Conference and Exhibition, 30 september - 3 october: Las Vegas, Nevada.
- Ryan, M.P., Williams, D.E., Chater, R.J., Hutton, B.M. et McPhail, D.S., 2002, Why stainless steel corrodes. *Nature*, v. 415, p. 770-774.
- Saha, D., Zacharia, R., Lafi, L., Cossement, D. et Chahine, R., 2012, Synthesis, characterization and hydrogen adsorption properties of metal–organic framework Al-TCBPB. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 5100-5107.
- Salles, F., Douillard, J.-M., Denoyel, R., Bildstein, O., Jullien, M., Beurroies, I. et Van Damme, H., 2009, Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area and hydration energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, p. 510-522.
- Sánchez, F.t.G.l., Gimmi, T., Jurányi, F., Loon, L.V. et Diamond, L.W., 2009, Linking the Diffusion of Water in Compacted Clays at Two Different Time Scales: Tracer Through-Diffusion and Quasielastic Neutron Scattering. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 3487-3493.

- Scanlon, B.R., Nicot, J.P. et Massmann, J.W., 2002, Soil Gas Movement in Unsaturated Systems (Chapitre 8), *in* LLC, C.P., ed., Soil Physics Companion.
- Schäfer, T., Claret, F., Bauer, A., Griffault, L., Ferrage, E. et Lanson, B., 2003, Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline solution: Spectromicroscopic evidence. *Journal de Physique IV France*, v. 104, p. 413-416.
- Schlömer, S. et Krooss, B.M., 1997, Experimental characterisation of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks. *Marine and Petroleum Geology*, v. 14, p. 565-580.
- Schoell, M., 1988, Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, v. 71, p. 1-10.
- Schuth, F., Bogdanovic, B. et Felderhoff, M., 2004, Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. *Chemical Communications*, p. 2249-2258.
- Senkov, O.N. et Froes, F.H., 1999, Thermohydrogen processing of titanium alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, p. 565-576.
- Seo, Y.-j., Seol, J., Yeon, S.-H., Koh, D.-Y., Cha, M., Kang, S.-P., Seo, Y.-T., Bahk, J.-j., Lee, J. et Lee, H., 2009, Structural, Mineralogical, and Rheological Properties of Methane Hydrates in Smectite Clays. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 1284-1291.
- Sercombe, J., Vidal, R., Gallé, C. et Adenot, F., 2007, Experimental study of gas diffusion in cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 579-588.
- Shackelford, C.D., 1991, Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 7, p. 177-217.
- Shiraishi, M., Takenobu, T., Kataura, H. et Ata, M., 2004, Hydrogen adsorption and desorption in carbon nanotube systems and its mechanisms. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 78, p. 947-953.
- Sigg, L., 1999, *Redox : Fundamentals, Processes and Applications*, Springer, 248 p.
- Soukup, K., Schneider, P. et Solcová, O., 2008, Comparison of Wicke-Kallenbach and Graham's diffusion cells for obtaining transport characteristics of porous solids. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1003-1011.
- Stefánsson, A. et Seward, T.M., 2003, Stability of chloridogold(I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600°C and from 500 to 1800 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 4559-4576.
- Stucki, J.W., Bailey, G.W. et Gan, H., 1996, Oxidation-reduction mechanisms in iron-bearing phyllosilicates. *Applied Clay Science*, v. 10, p. 417-430.
- Stucki, J.W. et Roth, C.B., 1977, Oxidation-Reduction Mechanism for Structural Iron in Nontronite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 41, p. 808-814.
- Stucki, J.W. et Tessier, D., 1991, Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels. *Clays and Clay Minerals*, v. 39, p. 137-143.
- Stumm, W. et Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Geochemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Sumida, K., Hill, M.R., Horike, S., Dailly, A. et Long, J.R., 2009, Synthesis and Hydrogen Storage Properties of $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_4$. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 15120-15121.
- Thomassin, J.-H., Didier, G., Proust, D., Pantet, A., Fontaine, C., Dauger, N. et Laforest, C., 2008, La montmorillonite de Montmorillon : le minéral mythique de la géotechnique retrouvé, XXVI Rencontres Universitaires de Génie Civil: Nancy, 8p.
- Thorstenson, D.C. et Pollock, D.W., 1989, Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. *Water Resour. Res.*, v. 25, p. 477-507.

- Tomul, F., 2012, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, v. 185–186, p. 380-390.
- Tournassat, C., Greneche, J.M., Blanc, P., Brendlé, J., Charlet, L., Gaucher, E.C., Gehin, A. et Lerouge, C., 2006, Mössbauer evidence for Fe(II) high redox reactivity in clay phases of Callovian-Oxfordian claystones. Methodological implications, 1st Annual Workshop Proceedings 6TH EC FP: FUNMIG IP, Saclay (France).
- Truche, L., 2009, Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse II, 212 p.
- Truche, L., Berger, G., Destrienneville, C., Guillaume, D. et Giffaut, E., 2009a, Redox reactions induced by hydrogen in nuclear waste repository: An experimental study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. A1348-A1348.
- Truche, L., Berger, G., Destrienneville, C., Guillaume, D. et Giffaut, E., 2010, Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 degrees C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 2894-2914.
- Truche, L., Berger, G., Destrienneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E. et Jacquot, E., 2009b, Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: Implication for the nuclear waste storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 4824-4835.
- Tullock, R.J. et Roth, C.B., 1975, Stability of Mixed Iron and Aluminum Hydrous Oxides on Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 27-32.
- Uddin, F., 2008, Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39, p. 2804-2814.
- Vacquand, C., Prinzhofer, A., Deville, E., 2010, Characterization of natural hydrogen sources in ophiolitic context Goldschmidt Conference: Knoxville, Tennessee.
- Van der Zee, C., Slomp, C.P., Rancourt, D.G., de Lange, G.J. et van Raaphorst, W., 2005, A Mössbauer spectroscopic study of the iron redox transition in eastern Mediterranean sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 441-453.
- Van Genuchten, M.T., 1980, A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci Soc Am J*, v. 44, p. 892-898.
- van Itterbeek, A. et Claes, A., 1938, Measurements on the viscosity of hydrogen- and deuterium gas between 293K and 14K. *Physica*, v. 5, p. 938-944.
- Vassenden, F., Stylt, O. et Zwach, C., 2003, Secondary migration in a 2D visual laboratory model, Fault and Top Seal. What do we know and where do we go? , EAGE meeting.
- Vitillo, J.G., Regli, L., Chavan, S., Ricchiardi, G., Spoto, G., Dietzel, P.D.C., Bordiga, S. et Zecchina, A., 2008, Role of Exposed Metal Sites in Hydrogen Storage in MOFs. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, p. 8386-8396.
- Vitillo, J.G., Ricchiardi, G., Spoto, G. et Zecchina, A., 2005, Theoretical maximal storage of hydrogen in zeolitic frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, p. 3948-3954.
- Wang, L. et Yang, R.T., 2010, Hydrogen Storage Properties of Low-Silica Type X Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 3634-3641.
- Weast, R.C., 1982, *Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd Edition, CRC Press.
- Wefers, K., 1990, *Alumina Chemicals*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A. et Krooss, B.M., 2010, High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 84, p. 190-205.

- Wiltowski, T., Hinckley, C.C., Smith, G.V., Nishizawa, T., Saporoschenko, M., Shiley, R.H. et Webster, J.R., 1987, Kinetics and mechanisms of iron sulfide reductions in hydrogen and in carbon monoxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 71, p. 95-102.
- Wise, D.L. et Houghton, G., 1966, The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chemical Engineering Science*, v. 21, p. 999-1010.
- Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J. et Yaghi, O.M., 2006, Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 3494-3495.
- Wu, Y.-S., Pruess, K. et Persoff, p., 1998, Gas Flow in Porous Media With Klinkenberg Effects. *Transport in Porous Media*, v. 32, p. 117-137.
- Yanagisawa, K. et Yamasaki, N., 1991, Reduction of Hematite to Magnetite under Controlled Hydrothermal Conditions with Hydrogen Gas. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 473-478.
- Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A.G., Colbert, D., Smith, K.A. et Smalley, R.E., 1999, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 74, p. 2307-2309.
- Yildirim, T. et Hartman, M.R., 2005, Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nanocage Formation in Metal-Organic Frameworks. *Physical Review Letters*, v. 95, p. 215504.
- Zacharia, R., Kim, K.Y., Hwang, S.W. et Nahm, K.S., 2007, Intrinsic linear scaling of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes with the specific surface area. *Catalysis Today*, v. 120, p. 426-431.
- Zecchina, A., Bordiga, S., Vitillo, J.G., Ricchiardi, G., Lamberti, C., Spoto, G., Bjorgen, M. et Lillerud, K.P., 2005, Liquid Hydrogen in Protonic Chabazite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 6361-6366.
- Zhang, T., Ellis, G.S., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Wang, K.-s. et Tang, Y., 2008, Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 308-328.
- Züttel, A., 2007, Hydrogen storage and distribution systems. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v. 12, p. 343-365.
- Züttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Kiyobayashi, T., Emmenegger, C. et Schlapbach, L., 2002, Hydrogen storage in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 203-212.
- Zweigle, P., Lindeberg, E., Moen, A. et Wessel-Berg, D., 2004, Towards a methodology for top seal efficacy assessment for underground CO₂ storage, 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, September 5th-9th, Vancouver.

Annexes

Annexes Chapitre 5

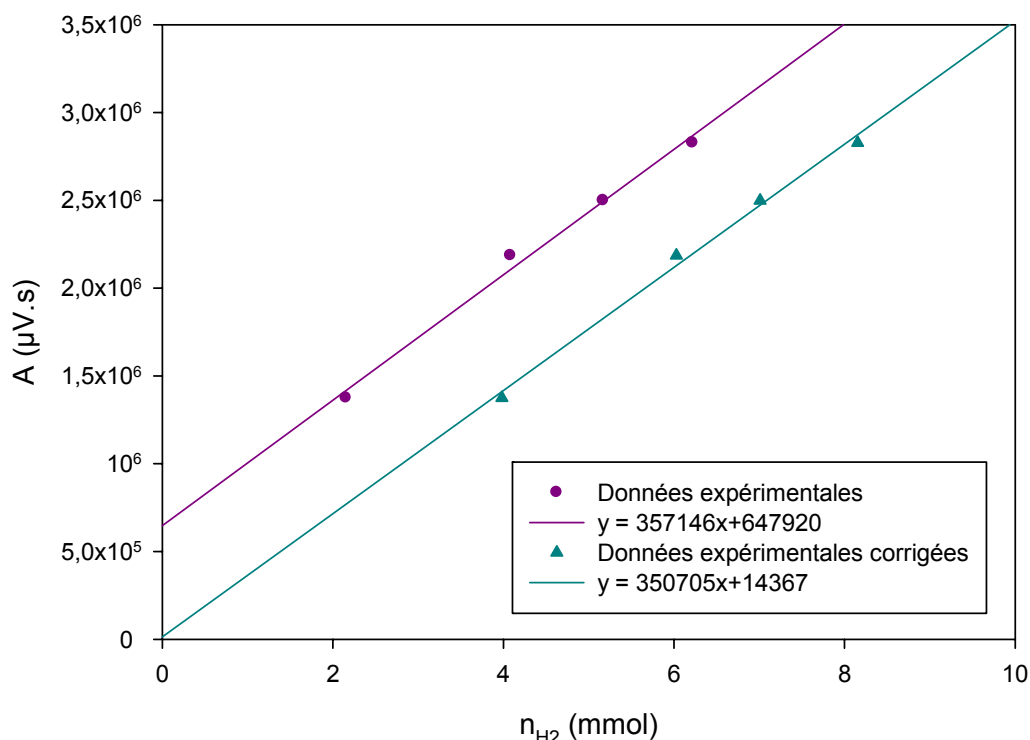
I/ Droites de calibration du chromatographe en phase gazeuse

1) Réacteur 1L

La calibration du réacteur 1L est réalisée avec la bouteille Ar/H₂ (5%). A température et volume constants, le mélange de gaz est injecté à des pressions différentes au sein du réacteur. La quantité de matière en hydrogène sera donc différente pour ces différentes valeurs de pressions. Trois analyses par valeur de pression de la phase gazeuse sont réalisées à l'aide du GC afin de déterminer le nombre de moles de H₂. La droite de calibration correspond à la relation entre l'aire du pic A de H₂ en fonction du nombre de moles n_{H2}.

Données associées à la droite de calibration du GC Clarus 500 pour le réacteur 1L à T = 25°C

A (μV.s)	n _{H2} (mmol)	n _{H2} corrigé (mmol)	P _{H2} (bar)
1374714	2,155	3,98	0,052
2185879	4,08	6,03	0,102
2498391	5,17	7,01	0,126
2827387	6,22	8,15	0,154



Droites de calibration du chromatographe en phase gazeuse pour le réacteur 1L dans le domaine de pression P_{H2} = [0,05-0,15] bar et à T = 25°C avec A: aire du pic de H₂

On peut remarquer que la droite de calibration ci-dessus ne passe pas par l'origine. Si on trace la droite de la pression totale P en fonction de l'aire A, on obtient l'équation $P = 10^{-6}A - 0,9074$.

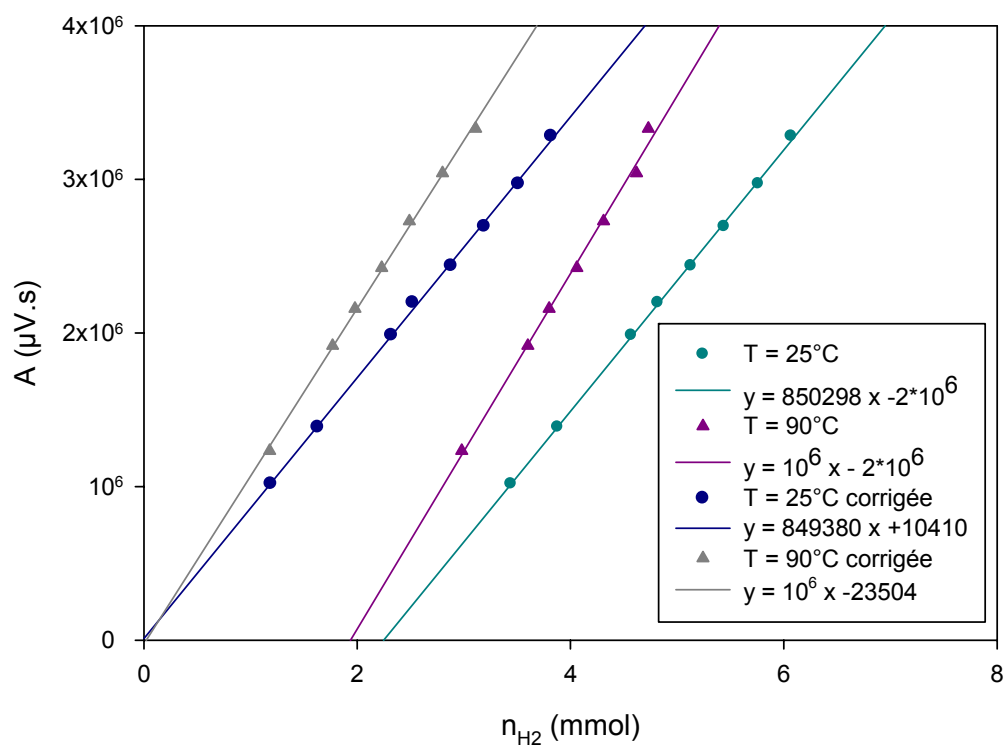
Cela signifie que lorsque $A = 0$, la pression n'est pas nulle. Il faut tenir compte du gaz vecteur (Ar) qui tourne en permanence dans le GC. Si on trace à nouveau $A = f(n_{H_2})$ avec n_{H_2} calculée avec la nouvelle pression $P - P_{\text{seuil}}$ alors on obtient la droite verte du graphique ci-dessus. Pour les différentes acquisitions réalisées, nous avons utilisé la droite de calibration avec les données expérimentales « brutes » (courbe rouge sur la figure).

2) Carrousel (4 réacteurs de 300 mL)

Les essais avec les réacteurs en acier inoxydable de 300 mL ont été réalisés à différentes températures (25, 90 et 120°C). Nous avons réalisé des calibrations à $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C , qui sont présentées dans la figure ci-dessous. De même, si nous tenons compte de la pression seuil, on obtient des droites de calibration qui passent près de l'origine. Pour calculer la teneur en hydrogène dans la phase gazeuse, nous tenons compte des droites de calibration non corrigées (courbes rouge et bleu clair).

Données associées aux droites de calibration à $T = 25^\circ\text{C}$ et 90°C du GC Clarus 500 pour les réacteurs de 300 mL

$T = 25^\circ\text{C}$				$T = 90^\circ\text{C}$			
A ($\mu\text{V.s}$)	n_{H_2} (mmol)	n_{H_2} corrigé (mmol)	P_{H_2} (bar)	A ($\mu\text{V.s}$)	n_{H_2} (mmol)	n_{H_2} corrigé (mmol)	P_{H_2} (bar)
1017681	3,44	1,19	0,275	1232720	2,98	1,18	0,29
1387519	3,88	1,63	0,31	1916881	3,60	1,77	0,35
1984760	4,57	2,32	0,365	2157811	3,80	1,98	0,37
2197833	4,82	2,52	0,385	2423006	4,06	2,23	0,395
2436931	5,13	2,88	0,41	2727335	4,31	2,49	0,42
2693702	5,44	3,19	0,435	3040191	4,62	2,80	0,45
2971129	5,76	3,51	0,46	3330312	4,73	3,11	0,48
3281662	6,07	3,82	0,485	/	/	/	/



Droites de calibration « brutes » et corrigées du chromatographe en phase gazeuse pour les réacteur de 300 mL dans le domaine de pression $P_{H_2} = [0,3-0,48]$ bar et à $T = 25$ et $90^\circ C$ avec A : aire du pic de H_2

II/ Supporting Information « Adsorption of hydrogen gas and redox processes in clays » (Article 2)

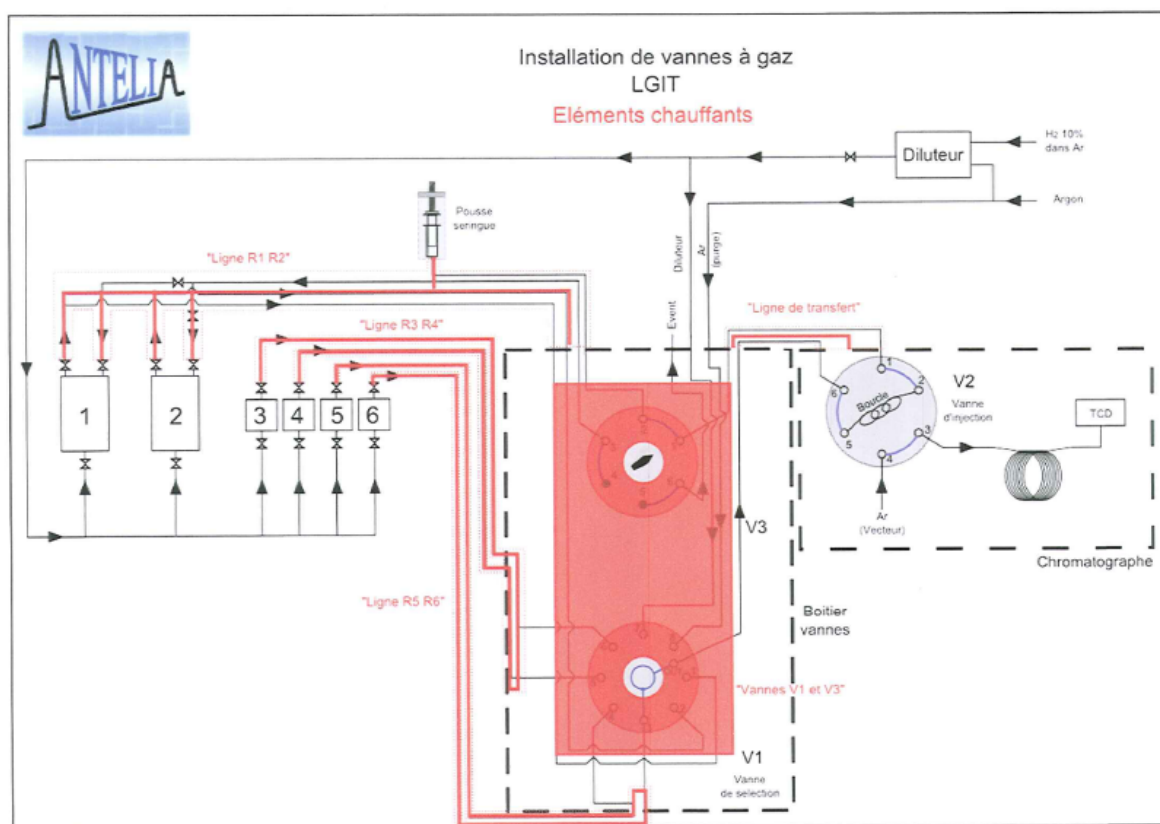


Figure II.1: ANTELIA scheme of experimental set-up. The red parts are heated lines and elements. Reactors n°3, 4, 5 and 6 are used for dried experiments

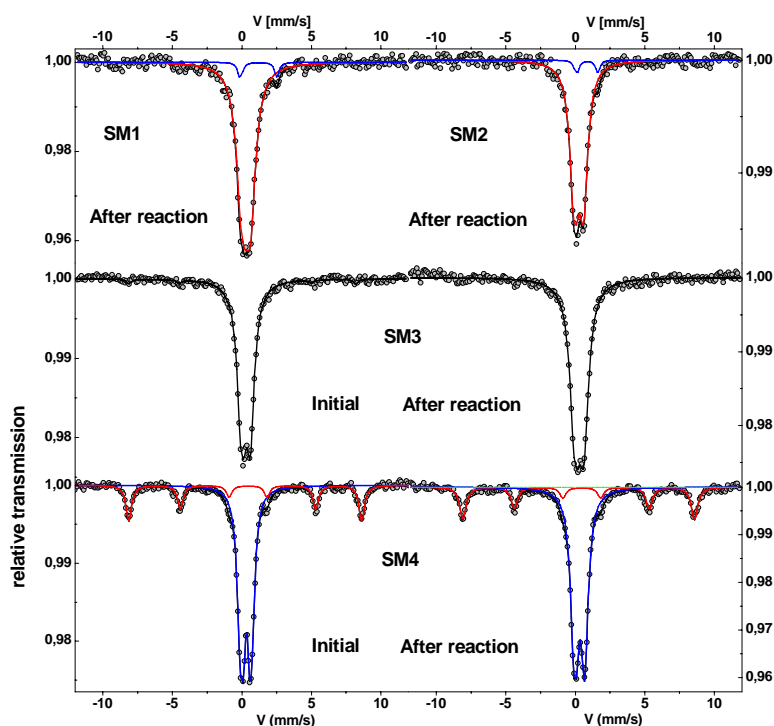


Figure II.2: 77K Mössbauer spectra recorded at larger velocity ($\pm 12 \text{ mm.s}^{-1}$) of SM1 and SM2 samples (upper part of the figure) after reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 31 days experiment. 77K Mössbauer spectra recorded at $\pm 12 \text{ mm.s}^{-1}$ of SM3 and SM4 samples (lower part of the figure) before (left pictures) and after (right pictures) reaction with hydrogen gas at 90°C under a partial pressure of 0.45 bar and 42 days experiment.

Table II.1: Experimental conditions and hydrogen adsorption values on synthetic montmorillonites, Callovo-Oxfordian clayrock (COx) and purified COx (COxp)

T($^\circ\text{C}$)	90*					120**				
Sample	SMO	SM1	SM2	COxp	COx	SMO	SM1	SM2	COxp	COx
m(g)	0.465	0.47	0.45	0.50	0.51	0.44	0.45	0.47	0.45	0.52
P(H ₂) (bar)	0.42	0.45	0.45	0.40	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
H ₂ adsorbed (wt%)	0.11	0.07	0.08	0.06	0.05	0.07	0.06	0.07	0.05	0.04
$\Delta\text{H}_2\text{adsorbed}$ (wt%)	0.007	0.002	0.006	0.002	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.002

* results obtained on 3 replicates

** results obtained on 1 replicate

Table II.2: Mössbauer data for SM1 sample after reaction with hydrogen gas (IS: isomer shift, Γ : width at half maximum, QS: Quadrupolar Splitting Value)

Sample	IS (mm.s ⁻¹) ± 0.01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0.02	QS (mm.s ⁻¹) ± 0.02	Component	% ± 2
SM1 after reaction	0.45	0.38	0.28	Fe(III)	20
	0.47	0.45	0.58	Fe(III)	53
	0.45	0.71	1.15	Fe(III)	22
	0.94	0.44	2.00	Fe(II)	5

Table II.3: Mössbauer data for SM2 sample after reaction with hydrogen gas (IS: isomer shift, Γ : width at half maximum, QS: Quadrupolar Splitting Value)

Sample	IS (mm.s ⁻¹) ± 0.01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0.02	QS (mm.s ⁻¹) ± 0.02	Component	% ± 2
SM2 after reaction	0.46	0.36	0.33	Fe(III)	39
	0.46	0.36	0.74	Fe(III)	35
	0.44	0.44	1.38	Fe(III)	20
	0.93	0.44	2.00	Fe(II)	6

Table II.4: Mössbauer data for SM3 sample before and after reaction with hydrogen gas (IS: isomer shift, Γ : width at half maximum, QS: Quadrupolar Splitting Value)

Sample	IS (mm.s ⁻¹) ± 0.01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0.02	QS (mm.s ⁻¹) ± 0.02	Component	% ± 2
SM3 before reaction	0.47	0.56	0.53	Fe(III)	80
	0.52	0.75	1.11	Fe(III)	20
SM3 after reaction	0.45	0.65	0.55	Fe(III)	93
	0.49	0.65	0.78	Fe(III)	7

Table II.5: Mössbauer data for SM4 sample before and after reaction with hydrogen gas (IS: isomer shift, Γ : width at half maximum, QS: Quadrupolar Splitting Value)

Sample	IS (mm.s ⁻¹) ± 0.01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0.02	QS (mm.s ⁻¹) ± 0.02	Component	% ± 2
SM4 before reaction	0.46	0.36	0.43	Fe(III)	17
	0.46	0.59	0.75	Fe(III)	61
	0.51	0.34	-0.20	Fe(III)	21
SM4 after reaction	0.46	0.34	0.38	Fe(III)	17
	0.47	0.58	0.78	Fe(III)	64
	0.43	0.31	-0.20	Fe(III)	19

Table II.6: Mössbauer data for COxp sample before and after reaction with hydrogen gas (IS: isomer shift, Γ : width at half maximum, QS: Quadrupolar Splitting Value)

Sample	IS (mm.s ⁻¹) ± 0.01	Γ (mm.s ⁻¹) ± 0.02	QS (mm.s ⁻¹) ± 0.02	Component	% ± 2
COxp initial	0.45	0.26	0.27	Fe(III)	16
	0.44	0.26	0.60	Fe(III)	16
	0.45	0.55	1.01	Fe(III)	41
	1.25	0.37	2.92	Fe(II)	27
COxp after reaction	0.46	0.44	0.39	Fe(III)	27
	0.45	0.49	0.64	Fe(III)	25
	0.49	0.60	1.15	Fe(III)	20
	1.26	0.34	2.97	Fe(II)	19
	1.24	0.46	2.63	Fe(II)	9

III/ Supporting Information « Abiotic reduction of Fe-claystone. Differentiation of reactive species by ^{57}Fe Mössbauer spectrometry » (Article 3)

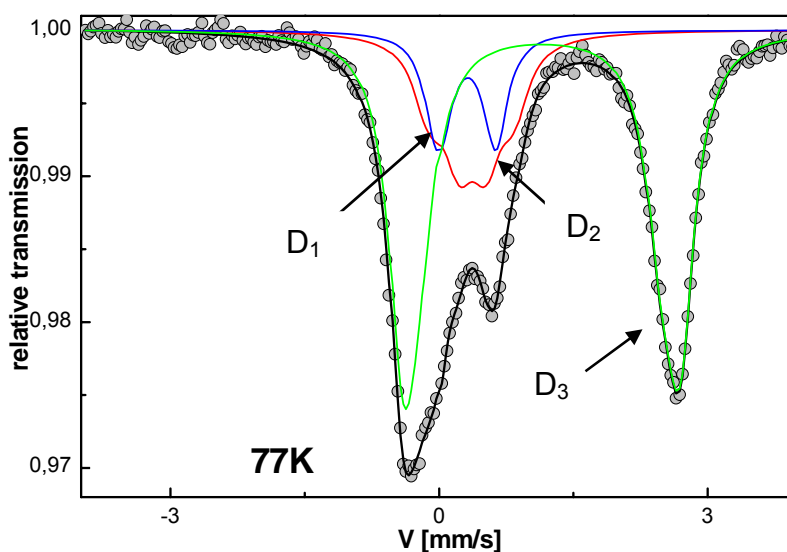


Figure III.1: 77K Mössbauer spectrum recorded at $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ of COx EST40959 after reaction with $\text{H}_2(\text{g})$ in solution $\text{NaCl}(\text{aq})$ at 90°C for 40 days. D_1 : Fe(II) (LS), D_2 : Fe(III) (HS) and D_3 : Fe(II) (HS).

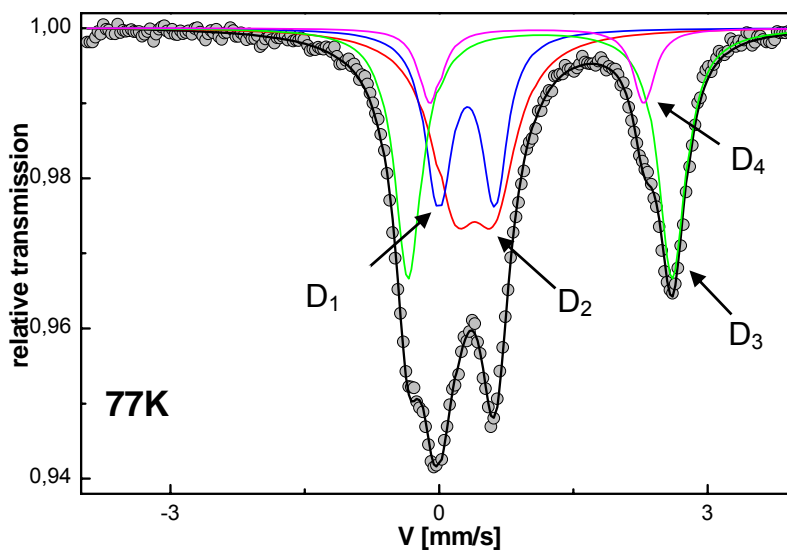


Figure III.2: 77K Mössbauer spectrum recorded at $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ of COx EST40959 after reaction with $\text{H}_2(\text{g})$ in dried condition at 90°C for 40 days. D_1 : Fe(II) (LS), D_2 : Fe(III) (HS), D_3 : Fe(II) (HS) and D_4 : Fe(II) (HS).

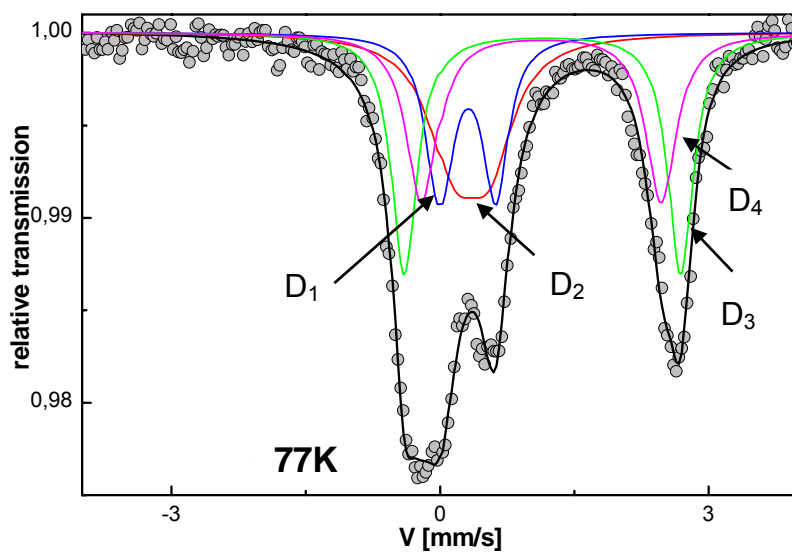


Figure III.3: 77K Mössbauer spectrum recorded at $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ of CO_x EST40959 after reaction with Na₂S₂O₄ at T = 80°C for one hour. D₁: Fe(II) (LS), D₂ : Fe(III) (HS), D₃ : Fe(II) (HS) and D₄: Fe(II) (HS).

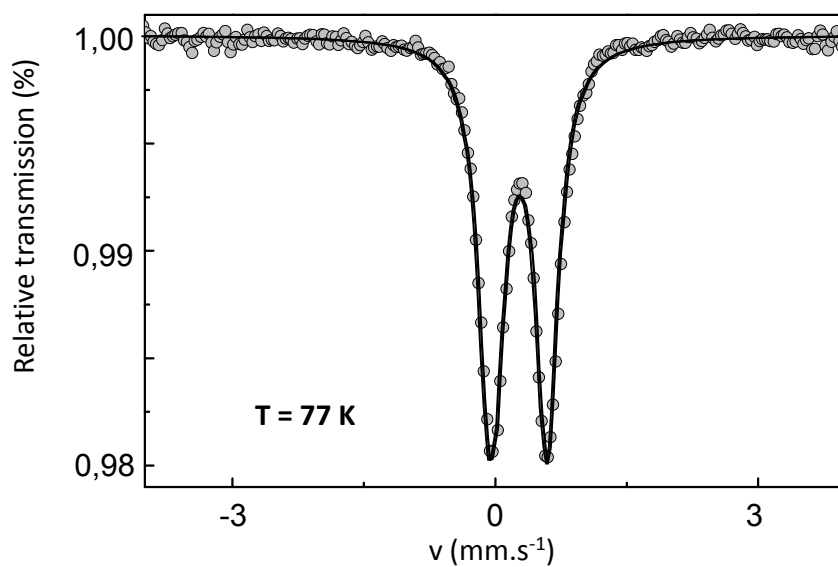


Figure III.4: 77K Mössbauer spectrum recorded at $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ of natural pyrite, from the Jiguanshan ore mine (Tongling, China) (data not published yet).

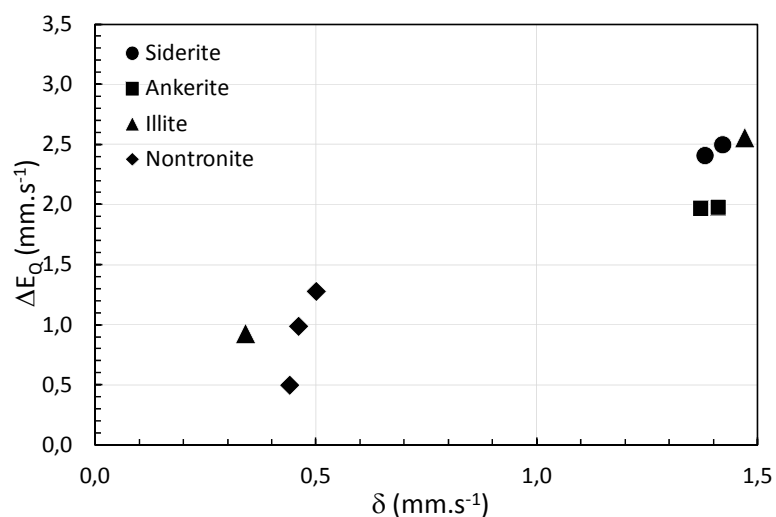


Figure III.5: Structural iron in various solid phases ; dispersion of Mössbauer hyperfine parameter values (δ isomer shift (mm.s⁻¹) and ΔE_Q quadrupole splitting (mm.s⁻¹)).

Table III.1: Hyperfine parameters from the Mössbauer spectrum of natural pyrite from the Jiguanshan ore mine (Tongling, China) (data not published yet).

δ (mm.s ⁻¹)	Γ (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)
0.40	0.31	0.62

Table III.2: Hyperfine parameters (δ , ΔE_Q and Γ) for COx sample before and after reduction with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and $\text{H}_2(\text{g})$ in various conditions (the corresponding Mössbauer spectra are displayed in the supporting information)

Sample	Component	δ (mm.s ⁻¹) $\pm 0,01$	Γ (mm.s ⁻¹) $\pm 0,02$	ΔE_Q (mm.s ⁻¹) $\pm 0,02$	Relative area (%) ± 2
COx EST40959 before reaction	D ₁ Fe(II) (HS)	1.22	0.45	2.81	54
	D ₂ Fe(II) (LS)	0.42	0.32	0.62	12
	D ₃ Fe(III) (HS)	0.47	0.45	0.48	34
COx EST40959 after reaction with $\text{H}_2(\text{g})$ in solution $\text{NaCl}(\text{aq})$	D ₁ Fe(II) (LS)	0.42	0.32	0.62	13
	D ₂ Fe(III) (HS)	0.47	0.42	0.51	24
	D ₃ Fe(II) (HS)	1.24	0.41	2.92	63
COx EST40959 after reaction with $\text{H}_2(\text{g})$ in dried condition	D ₁ Fe(II) (LS)	0.42	0.34	0.61	22
	D ₂ Fe(III) (HS)	0.50	0.59	0.44	34
	D ₃ Fe(II) (HS)	1.25	0.37	2.92	37
	D ₄ Fe(II) (HS)	1.21	0.29	2.36	9
COx EST40959 after reaction with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(\text{aq})$	D ₁ Fe(II) (LS)	0.42	0.34	0.61	20
	D ₂ Fe(III) (HS)	0.46	0.65	0.39	26
	D ₃ Fe(II) (HS)	1.26	0.34	3.06	29
	D ₄ Fe(II) (HS)	1.25	0.41	2.65	25

IV/ Mesure du coefficient de partage eau/octanol K_{ow}

Les matériaux choisis pour cette étude présentent des degrés d'hydrophobicité différents ce qui va nous permettre d'évaluer la variation de la sorption d'hydrogène gazeux. L'hydrophobicité d'une molécule est quantifiée au moyen de son coefficient de partage entre l'eau et l'octanol (K_{ow}). Il correspond au rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration de cette même substance dans l'eau. Plus ce rapport est important et plus le composé étudié est hydrophobe.

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}^i}{C_{eau}^i}$$

avec $C_{octanol}^i$: concentration du composé i dans l'octanol (mol.L^{-1})

C_{eau}^i : concentration du composé i dans l'eau (mol.L^{-1})

Les différents protocoles de détermination de K_{ow} sont souvent spécifiques aux molécules organiques. Dans le cas des espèces minérales, la détermination du coefficient de partage est plus complexe étant donné qu'il n'existe pas de technique analytique spécifique pour les quantifier. Nous avons donc choisi la méthode par agitation puis pesée.

Protocole expérimental:

Dans un flacon en nalgène de $V = 250 \text{ mL}$, on place une masse donnée de l'échantillon à analyser, $V = 125 \text{ mL}$ d'eau mQ et $V = 125 \text{ mL}$ de 1-octanol. La concentration du composé dans chaque phase ne doit pas dépasser $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Le flacon est ensuite agité à l'aide d'une table d'agitation pendant 24 h sous une température gardée constante, sachant que la laboratoire est climatisé à $T = 22^\circ\text{C}$. Après agitation, le système est laissé reposer dans une ampoule à décanter en verre de 250 mL. Une fois les deux phases bien séparées, la phase aqueuse est récupérée ($d_{eau} = 1$) puis la phase octanol ($d_{octanol} = 0,83$ à 25°C). La phase aqueuse est évaporée dans une étuve à 95°C et l'octanol est évaporé après mise en place dans un bain de sable chauffant mis à 70°C . Une fois évaporés, la masse du composé à analyser est déterminée dans chaque phase et on calcule ainsi sa concentration. L'ensemble des manipulations est réalisé sous une hotte. L'évaporation de l'octanol est difficile et peut prendre plusieurs jours du fait de son poids moléculaire élevé.

Résultats:

Le tableau suivant présente les valeurs de K_{ow} obtenues pour les différents échantillons ainsi que les masses utilisées pour les différentes répétitions.

Valeurs des coefficients de partage eau-octanol K_{ow} pour différents matériaux argileux

Echantillon		Talc	Kaolinite	Montmorillonite	Gibbsite	Imogolite
M (g.mol^{-1})		378,3	257,7	368	78	197,8
Répétition 1	m (g)	0,455	0,340	0,476	0,145	/
	K_{ow}	2,01	0,41	0	2,94	/
Répétition 2	m (g)	0,306	0,332	/	0,121	/
	K_{ow}	60,1	0,42	/	$\rightarrow \infty$	/

Le coefficient K_{ow} n'a pu être déterminé pour l'imogolite du fait d'un manque d'échantillon et de la complexité de sa synthèse. Nous avons préféré garder la masse disponible pour réaliser les essais de sorption. Pour l'échantillon de montmorillonite, K_{ow} est proche de 0. Toute la poudre s'est retrouvée dans la phase aqueuse. Ce matériau est bien hydrophile. Plus le coefficient de partage eau/octanol est faible et plus le matériau est hydrophile et inversement pour un matériau hydrophobe. On peut remarquer que les mesures ne sont pas répétables pour le talc et la gibbsite. Cette non répétabilité est due à la complexité de la détermination du coefficient de partage. En effet, ce coefficient à la base est utilisé pour des molécules organiques et non pour des minéraux argileux. Pour la montmorillonite, matériau hydrophile, il n'y a pas eu de problème étant donné que tout l'échantillon s'est retrouvé en phase aqueuse. Par contre pour les autres échantillons, un phénomène de floculation s'est produit: une troisième phase est apparue entre la phase organique et aqueuse dans laquelle la plus grande partie de la poudre s'est retrouvée. Il a donc été difficile de différencier ces phases et d'estimer un K_{ow} correct. On peut cependant en déduire que la gibbsite est le plus hydrophobe des trois matériaux, vient ensuite le talc puis la kaolinite.

La mesure du coefficient de partage K_{ow} n'est pas réellement adaptée pour les matériaux argileux et principalement pour les échantillons hydrophobes. Un autre paramètre peut également nous donner une information sur le caractère hydrophobe d'un matériau, il s'agit de l'angle de mouillage γ . Plus l'angle de mouillage entre une goutte d'eau et l'échantillon étudié est grand et plus celui-ci est hydrophile. Néanmoins cette technique n'est pas vraiment adaptée pour des matériaux sous forme de poudres.

Annexes Chapitre 6

I/ Canne utilisée pour les essais de diffusion quasi-élastique de neutrons



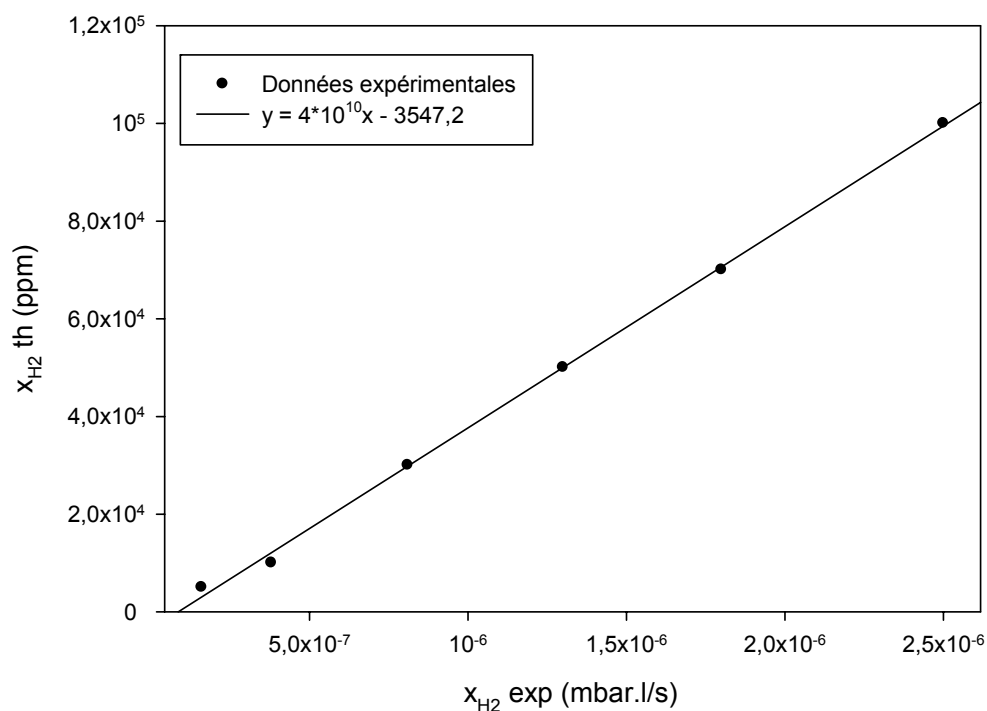
**Photographie de la canne utilisée pour les essais de diffusion quasi-élastique de neutrons
au bout de laquelle est placée la cellule en aluminium avec l'échantillon**

Annexes Chapitre 7

I/ Droites de calibration des appareils analytiques

1) Spectromètre de masse (ASM Graph D, *Adixen*)

Q_{H_2} (sccm)	Q_{N_2} (sccm)	x_{H_2} théorique (ppm)	Lecture spectromètre (mbar.l.s ⁻¹)
0,5	99,5	5000	1,60E-07
1	99	10000	3,80E-07
3	97	30000	8,10E-07
5	95	50000	1,30E-06
7	93	70000	1,80E-06
10	90	100000	2,50E-06



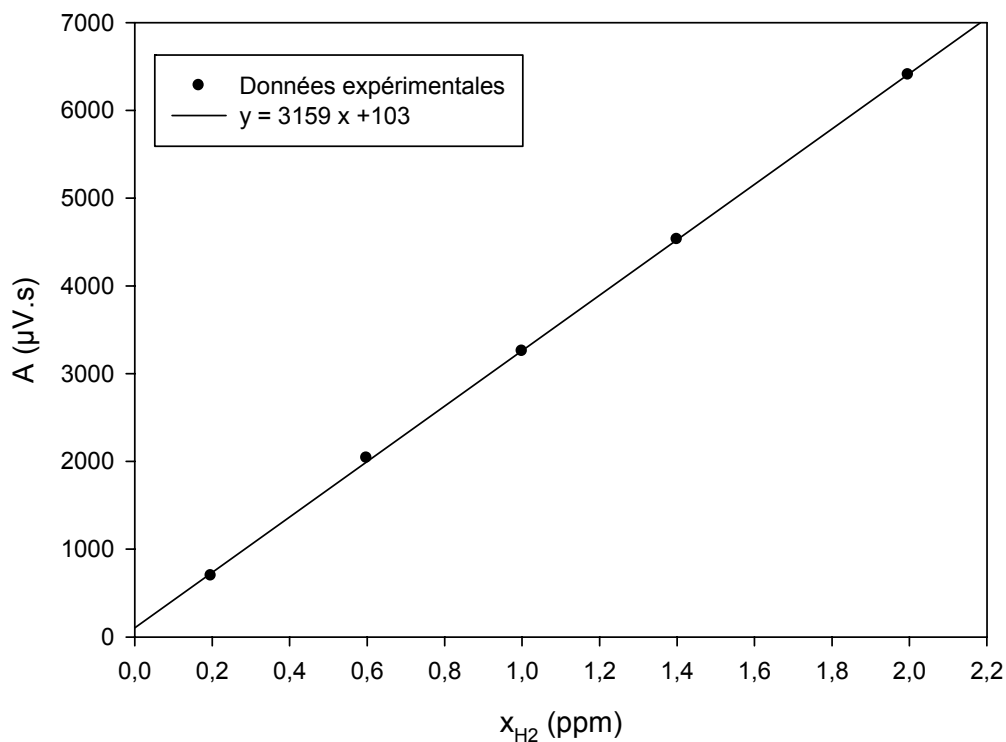
Droite de calibration du spectromètre de masse pour le domaine de x_{H_2} : [5000 – 10000] ppm avec th : théorique et exp : expérimental

2) Chromatographe en phase gazeuse (GC Clarus 500, *Perkin Elmer*)

a. Gamme 0,2-2 ppm

Données associées à la droite de calibration du GC Clarus 500 pour le domaine [0,2 – 2] ppm

x_{H_2} (ppm)	A ($\mu V.s$)
0,197	695,56
0,599	2038,9
1	3254,75
1,4	4526,58
1,997	6405,21

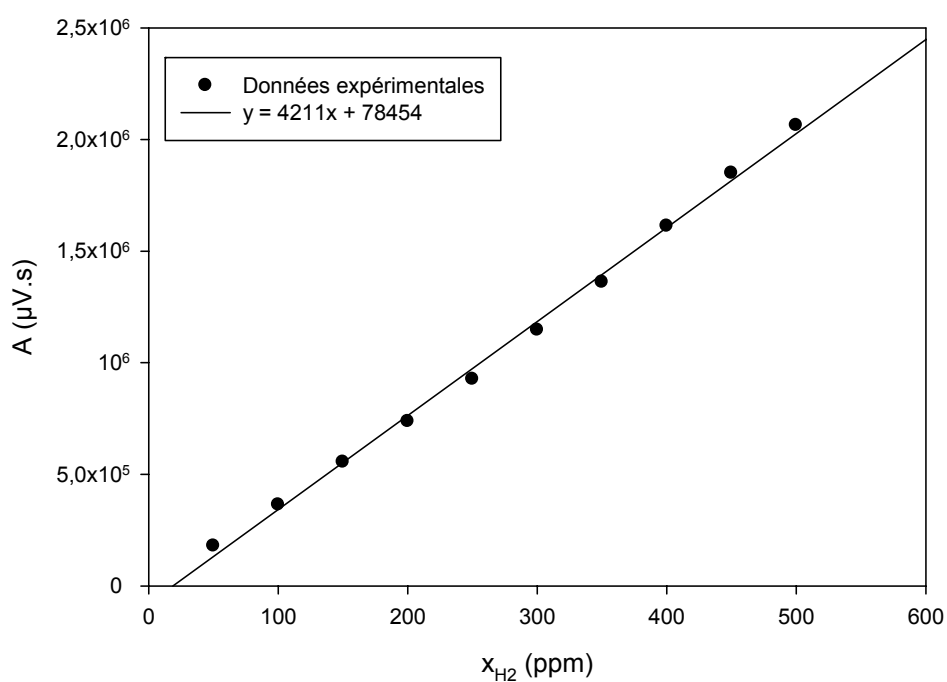


Droite de calibration du chromatographe en phase gazeuse pour le domaine de x_{H_2} : [0,2 – 2] ppm avec A : aire du pic de H_2

b. Gamme 50-500 ppm

Données associées à la droite de calibration du GC Clarus 500 pour le domaine [50 – 500] ppm

x_{H_2} (ppm)	A ($\mu V.s$)
50	179431
100	364025
150	554908
200	736892
250	926242
300	1146122
350	1361437
400	1612498
450	1850116
500	2063237

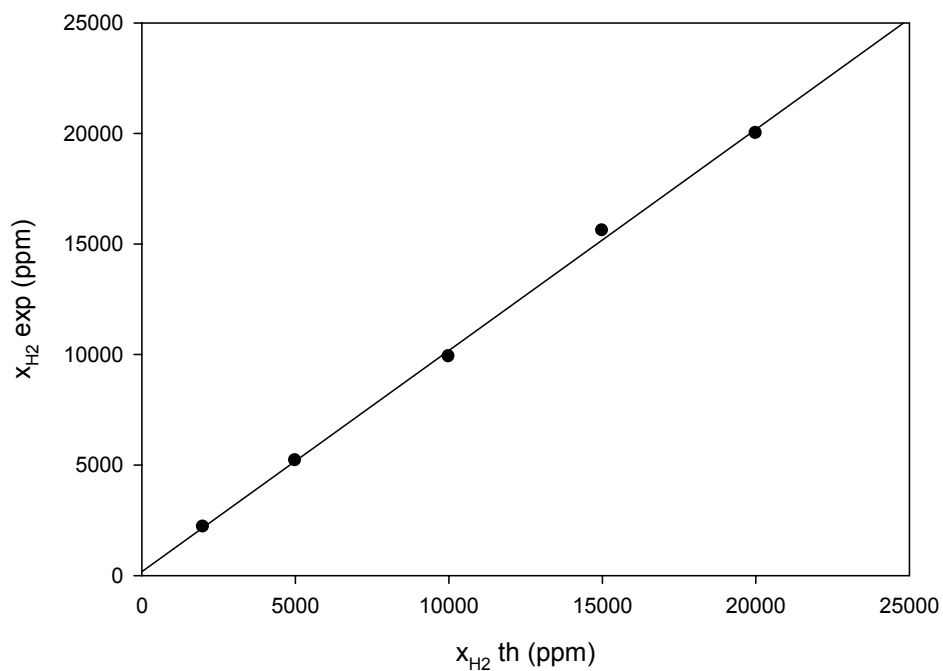


Droite de calibration du chromatographe en phase gazeuse pour le domaine de x_{H_2} : [50 – 500] ppm avec A : aire du pic de H_2

3) Micro-chromatographe en phase gazeuse (3000A, *Agilent*)

Données associées à la droite de calibration du micro-GC pour le domaine [2000 – 15000] ppm

x_{H_2} (ppm)	x_{H_2} (ppm) μGC
2000	2199
20000	20010
5000	5200
10000	9900
15000	15600



Droite de calibration du micro-chromatographe en phase gazeuse pour le domaine de x_{H_2} : [2000 – 15000] ppm avec th : théorique et exp : expérimental

II/ Cellules de transport T1 des carottes d'argilites

Les carottes d'argilite sont réceptionnées dans des cellules de transport T1 dont un exemple est présenté dans la photo ci-dessous.



Cellule de transport T1 pour les carottes d'argilite du Callovo-Oxfordien

L'intérêt de ce conditionnement est de maintenir la carotte mécaniquement sous contrainte à l'aide d'une vis de serrage et d'un enrobage en béton. La figure suivante présente la carotte dans sa chaussette en caoutchouc naturel après découpe de la gaine en polypropylène.

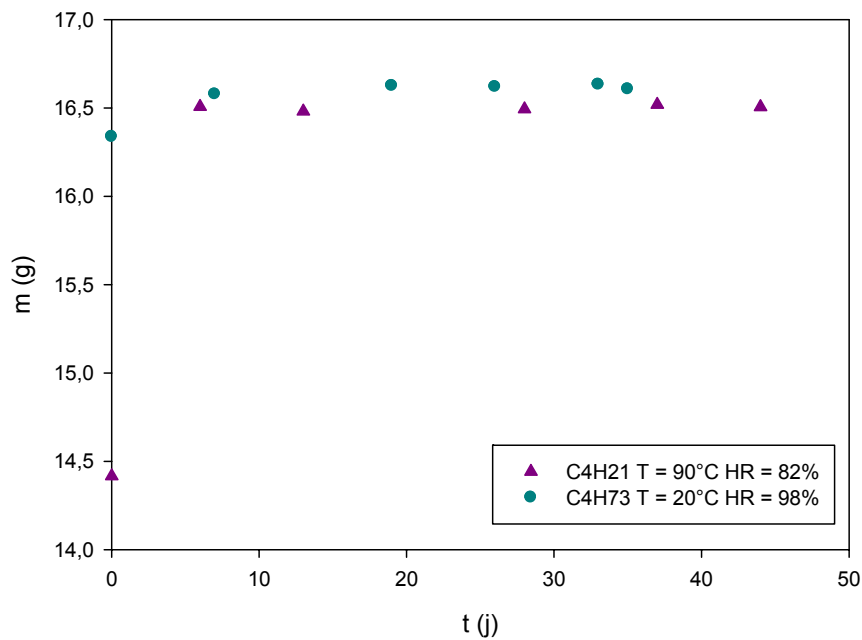


Photographie de la carotte de COx après démontage de la cellule T1. Elle est maintenue dans une chaussette en caoutchouc et entourée de béton.

III/ Saturation des échantillons

1) Courbe de prise de masse

La figure suivante présente l'évolution de la masse en fonction du temps pour deux échantillons sous des conditions de saturation différentes.



Evolution de la masse de deux échantillons de CO_x EST42145 saturés sous différentes conditions : T = 20°C avec HR = 98% et T = 90°C avec HR = 82%.

2) Oxydation de la pyrite

Les essais en température et à forte humidité relative vont accélérer l'oxydation de la pyrite et entraîner des fissures et /ou fractures au sein des échantillons, comme le montre la figure ci-dessous.

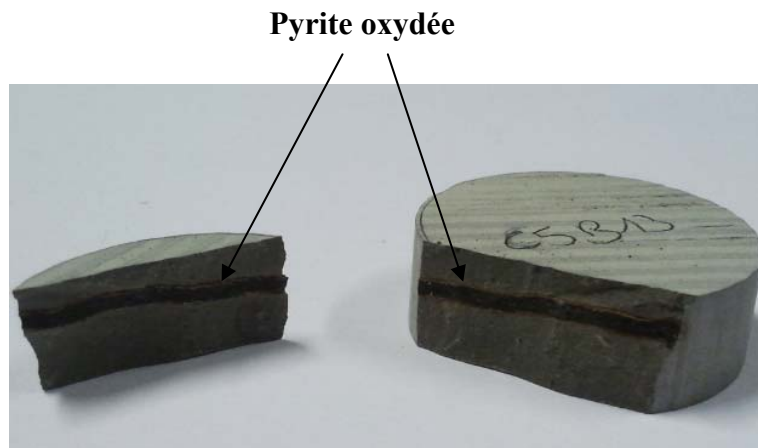


Photo d'un échantillon fracturé à cause de l'oxydation de la pyrite

3) Système de maintien pour éviter la fissuration

Les différents systèmes de maintien testés au cours de la saturation en température et à forte humidité relative sont présentés sur la figure ci-dessous.



Systèmes de maintien testés pour la saturation : (de gauche à droite) chaussette en Viton avec les frittés en acier inoxydable – anneau en acier autour d'un échantillon de CO_x

IV/ Données des courbes de perméation et diffusion en fonction de l'humidité relative (HR) et de la saturation θ

1) Evolution de k_{eff} avec HR

Les données relatives à la Figure 51 du chapitre 7 sont présentées dans le tableau ci-dessous.

T (°C)	Echantillon	HR (%)	θ	k_{eff} (m ²)	Δk_{eff} (m ²)	T (°C)	Echantillon	HR (%)	k_{eff} (m ²)	Δk_{eff} (m ²)
20	C4H171	0	0	4,2E-19	9,5E-20	90	C5-2	0	7,5E-19	3,6E-19
	C4H32	0	0	3,6E-19	1,5E-19		C2H102	0	3,5E-19	4,1E-20
	C4H222	0	0	2,2E-19	2,0E-19		C4H11	0	5,7E-19	5,1E-20
	C5B191	0	0	6,6E-19	6,3E-20		C4H32	0	2,8E-19	3,0E-20
	C5B192	0	0	5,5E-19	2,8E-20		C4H222	0	1,7E-19	7,0E-21
	C4H91	85	0,64	2,5E-22	5,0E-23		C5B191	0	3,3E-19	3,1E-20
	C5B142	85	0,67	9,9E-20	5,4E-20		C5B192	0	6,4E-19	2,0E-20
	C4H152	95	0,90	3,0E-21	2,3E-22		C4H21	82	3,4E-20	3,5E-21
	C5B81	95	0,85	2,5E-23	1,8E-24		C3H31	82	3,3E-22	3,2E-23
	C5B141	95	0,92	5,5E-23	3,9E-24		C5B43	85	6,1E-20	5,0E-20

T (°C)	Echantillon	HR (%)	k_{eff} (m ²)	Δk_{eff} (m ²)
60	C4H32	0	2,1E-19	6,9E-20
	C4H222	0	1,6E-19	2,0E-20
	C5B191	0	3,0E-19	2,9E-20
	C5B192	0	6,1E-19	1,3E-20

2) Evolution de b_k avec HR

Les données relatives à la Figure 52 du chapitre 7 sont présentées dans le tableau ci-dessous

T (°C)	Echantillon	HR (%)	θ	b_k (Pa)	Δb_k (Pa)	T (°C)	Echantillon	HR (%)	b_k (Pa)	Δb_k (Pa)
20	C4H171	0	0	1,4E+06	1,4E+05	90	C5-2	0	1,1E+06	2,1E+05
	C4H32	0	0	3,3E+06	7,9E+05		C2H102	0	3,4E+06	1,3E+05
	C4H222	0	0	3,6E+06	1,0E+06		C4H11	0	2,4E+06	1,2E+04
	C5B191	0	0	1,5E+06	3,2E+03		C4H32	0	4,9E+06	1,0E+05
	C5B192	0	0	1,8E+06	1,8E+05		C4H222	0	7,1E+06	1,0E+06
	C4H91	85	0,64	2,7E+06	6,7E+05		C5B191	0	3,1E+06	4,6E+04
	C5B142	85	0,67	4,6E+05	1,0E+05		C5B192	0	2,2E+06	3,3E+05
	C4H152	95	0,90	3,2E+05	1,0E+04		C4H21	82	1,6E+07	1,8E+05
	C5B81	95	0,85	2,5E+05	5,3E+02		C3H31	82	8,4E+05	6,9E+03
	C5B141	95	0,92	1,8E+06	3,7E+04		C5B43	85	3,5E+07	1,0E+07

T (°C)	Echantillon	HR (%)	b_k (Pa)	Δb_k (Pa)
60	C4H32	0	4,0E+06	2,1E+06
	C4H222	0	6,5E+06	1,3E+06
	C5B191	0	3,1E+06	3,1E+04
	C5B192	0	1,8E+06	1,2E+05

3) Evolution de D_k avec HR

Les données relatives à la Figure 53 du chapitre 7 sont présentées dans le tableau ci-dessous

T (°C)	Echantillon	HR (%)	θ	D_k (m ² .s ⁻¹)	ΔD_k (m ² .s ⁻¹)	T (°C)	Echantillon	HR (%)	D_k (m ² .s ⁻¹)	ΔD_k (m ² .s ⁻¹)
20	C4H171	0	0	6,3E-08	3,2E-08	90	C5-2	0	7,9E-08	6,8E-08
	C4H32	0	0	1,4E-07	1,1E-07		C2H102	0	1,2E-07	3,5E-08
	C4H222	0	0	9,0E-08	1,0E-07		C4H11	0	1,4E-07	1,8E-08
	C5B191	0	0	1,1E-07	1,3E-08		C4H32	0	1,4E-07	3,2E-08
	C5B192	0	0	1,2E-07	7,5E-08		C4H222	0	1,2E-07	6,3E-08
	C4H91	85	0,64	7,5E-11	5,5E-11		C5B191	0	1,0E-07	2,0E-08
	C5B142	85	0,67	5,1E-09	4,4E-09		C5B192	0	1,4E-07	7,6E-08
	C4H152	95	0,90	1,1E-10	2,8E-11		C4H21	82	5,5E-08	9,9E-09
	C5B81	95	0,85	6,8E-13	6,7E-14		C3H31	82	2,8E-11	4,4E-12
	C5B141	95	0,92	1,1E-11	8,2E-12		C5B43	85	2,7E-08	2,4E-07

T (°C)	Echantillon	HR (%)	D_k (m ² .s ⁻¹)	ΔD_k (m ² .s ⁻¹)
60	C4H32	0	9,3E-08	9,9E-08
	C4H222	0	1,2E-07	6,9E-08
	C5B191	0	9,9E-08	1,7E-08
	C5B192	0	1,2E-07	4,4E-08

V/ Détermination du coefficient de diffusion moléculaire: Utilisation du logiciel de modélisation COMSOL

1) Principe

Il est intéressant d'estimer la part de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen dans les différents essais. Pour déterminer le coefficient de diffusion moléculaire, il faut résoudre les équations du Dusty Gas Model (31) (cf Chapitre 2). Ces équations étant assez complexes, nous avons choisi d'utiliser un modèle sous COMSOL (version 4.2a), logiciel de modélisation physique, pour les résoudre. Le principe consiste à calculer le flux total d'hydrogène N_{H_2} pour différentes valeurs de coefficient de diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion moléculaire retenu est celui qui permet d'obtenir le flux le plus proche de la valeur expérimentale.

La géométrie utilisée pour la modélisation est simplifiée en 1D, étant donné que nos transferts de gaz sont purement unidimensionnels. L'épaisseur e de l'échantillon est de 10^{-2} m comme pour les expérimentations. L'amont de l'échantillon est situé à gauche et l'aval à droite avec respectivement P_1 et P_2 comme pression appliquée. A l'état initial, la fraction molaire du gaz 1 (ici H_2) est de 1 en amont et est nulle en aval de l'échantillon.

$$\begin{array}{ccc} P_1 & \text{-----} & P_2 < P_1 \\ x_1 = 1 & e & x_1 = 0 \end{array}$$

Modèle 1D pour la simulation COMSOL avec les conditions initiales

Dans le logiciel COMSOL, toutes les grandeurs utilisées sont développées dans l'onglet «Paramètres» (k_{eff} , P_1 , P_2 , M_1 , M_2 , e , T ...) et les expressions des différents flux et de la viscosité sont développées dans l'onglet «Variables». On considère que la viscosité varie avec la température selon la loi de Sutherland (20). Les principales équations intégrées dans le modèle sont la définition du flux molaire dû à la diffusion N_1^D décrit par l'équation (31) dans le chapitre 2 ainsi que celle du flux total qui est défini comme la somme du flux molaire diffusif et du flux molaire lié à la loi de Darcy (21). Enfin les coefficients de diffusion de Knudsen des gaz 1 et 2 sont défini par l'équation suivante qui dérive de l'équation (30) du chapitre 2 :

$$D_{1,k} = D_{2,k} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Les équations d'état du système sont ensuite rentrées via des PDE (Partial Differential Equations) qui utilisent uniquement la variable du flux d'hydrogène N_1^T pour exprimer le bilan de masse du gaz, défini par la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial z} N_1^T = 0$$

2) Résultats

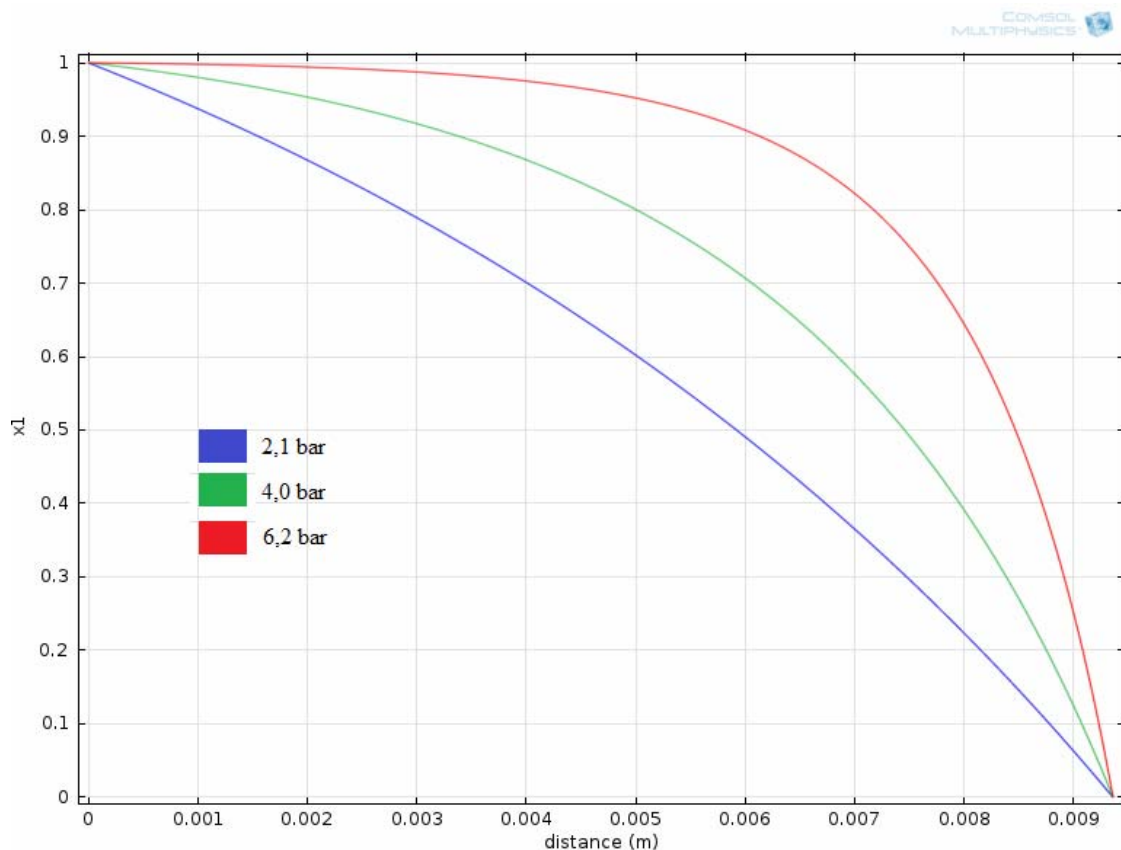
Tous les essais de perméation et de diffusion ont été modélisés sous COMSOL. Cependant pour la majorité des expérimentations aucune valeur de coefficient de diffusion

moléculaire ne permet d'obtenir des valeurs de flux proches de nos valeurs expérimentales. Pour ces différents essais, le DGM ne semble pas être le modèle adapté pour décrire les valeurs de flux de gaz obtenus contrairement aux essais réalisés en hélium par Pierre Boulon (2008). On pourrait également supposer que cette différence provienne de la technique analytique utilisée, étant donné que les essais utilisant le SM ne permettent pas une bonne modélisation. Les expérimentations non modélisables via COMSOL présentent peut-être une part de diffusion moléculaire trop importante par rapport à la diffusion Knudsen, d'où des problèmes numériques. Le tableau suivant présente les essais modélisés avec les valeurs obtenues du coefficient de diffusion moléculaire $D_{1,2}^e$.

Essais de perméation et de diffusion modélisés avec le logiciel COMSOL

<i>Essais de perméation</i>						
Echantillon	HR (%)	T (°C)	Méthode d'analyse	$k_{eff} (m^2)$	$D_{i,k} (m^2.s^{-1})$	$D_{1,2}^e (m^2.s^{-1})$
C4H91	85	20	GC	$2,50*10^{-22}$	$7,46*10^{-11}$	$2,5*10^{-10}$
C5B141	95	22	GC	$5,47*10^{-23}$	$1,11*10^{-11}$	$8*10^{-10}$
<i>Essais de diffusion</i>						
Echantillon	HR (%)	T (°C)	Méthode d'analyse	$k_{eff} (m^2)$	$D_{i,k} (m^2.s^{-1})$	$D_{1,2}^e (m^2.s^{-1})$
C4H222	0	20	μ GC	$2,23*10^{-19}$	$8,97*10^{-8}$	$2,5*10^{-7}$
C4H222	0	60	μ GC	$1,56*10^{-19}$	$1,08*10^{-7}$	$4,0*10^{-7}$
C4H222	0	90	μ GC	$1,68*10^{-19}$	$1,18*10^{-7}$	$4,0*10^{-7}$
C5B142	85	20	μ GC	$9,95*10^{-20}$	$5,07*10^{-9}$	$8,0*10^{-10}$

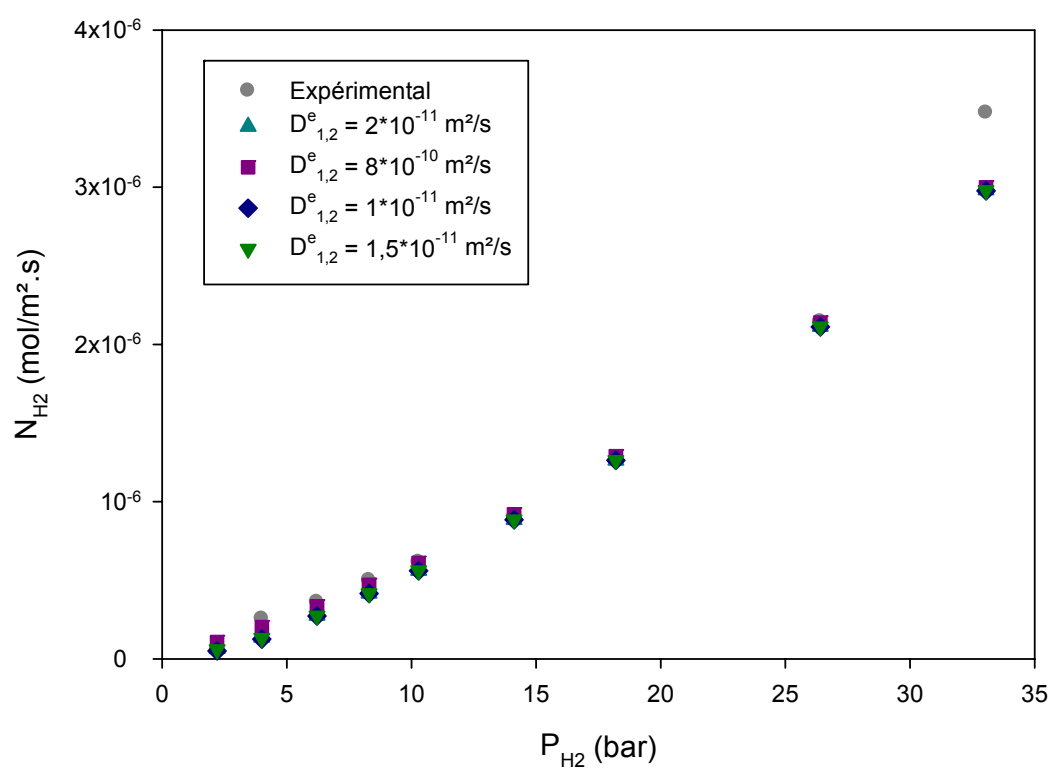
Pour l'ensemble des essais, le coefficient de diffusion moléculaire présente une valeur du même ordre de grandeur que celle du coefficient de diffusion de Knudsen. Pour certains échantillons (C5B141 et C5B142), les valeurs des deux coefficients de diffusion diffèrent d'un (voire deux) ordre de grandeur. Un exemple de courbes obtenues via COMSOL pour l'essai de perméation C5B141 est présenté sur la figure suivante.



Evolution de la fraction molaire du gaz 1 (H_2) x_1 selon l'axe de l'échantillon pour différentes valeurs de pression amont en $H_2(g)$ pour l'échantillon C5B141

On peut noter que le profil de la concentration en hydrogène le long de l'échantillon varie avec la pression imposée en amont du système. Plus celle-ci augmente et plus la fraction molaire en hydrogène augmente tout le long de l'échantillon et descend à 0 en sortie de l'échantillon où x_1 est fixé à 0. Au contraire, plus la pression diminue et plus le profil de concentration tends vers une droite d'équation $y = x$. Cette évolution nous permet de calculer le flux de gaz N_1 obtenu pour les différentes valeurs de pression.

La figure suivante présente l'évolution du flux total d'hydrogène gazeux en fonction de la pression en hydrogène pour l'échantillon C5B141 pour différentes valeurs de coefficient de diffusion moléculaire. Les valeurs de flux obtenues par modélisation représentent bien nos valeurs expérimentales dans toute la gamme de pression, à part un écart de 16% à $P = 33$ bar.



Evolution de N_{H_2} (mol.m⁻².s⁻¹) en fonction de la pression imposée en amont de l'échantillon pour différentes valeurs de $D^e_{1,2}$ (m².s⁻¹) pour un échantillon de COx EST42143 (C5B141) avec HR = 95% et T = 22°C

Annexes Chapitre 8

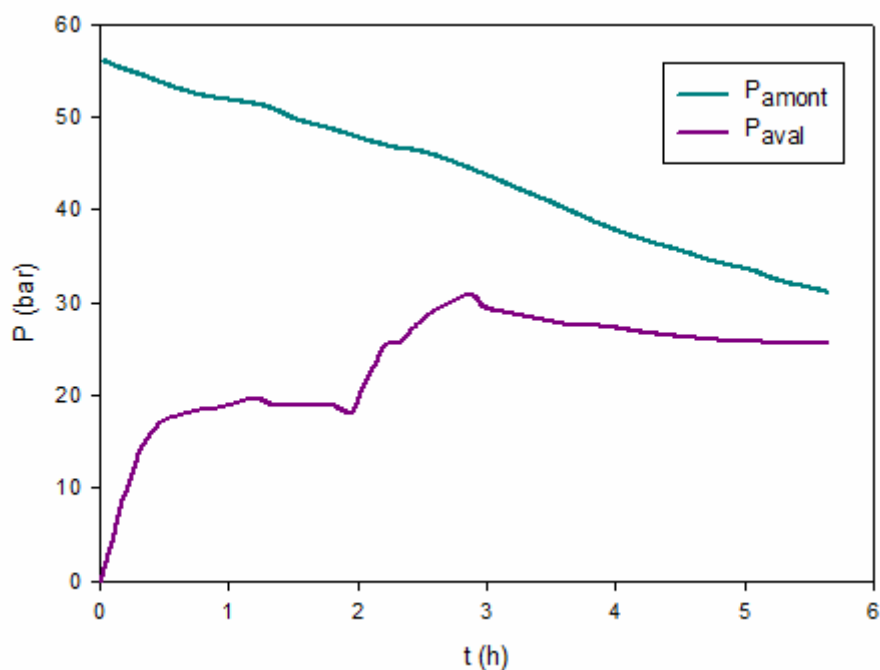
I/ Montage expérimental utilisé pour la mesure de pression résiduelle



Photographie du montage expérimental pour la mesure de pression résiduelle avec la cellule triaxiale placée au centre

II/ Essai de pression résiduelle sur l'échantillon C4H201

La figure suivante présente l'évolution des pressions amont et aval pour l'échantillon C4H201.



Evolution des pressions amont et aval pour un échantillon de COx C4H201 avec une pression initiale en H₂(g) de 56,2 bar.

La cinétique rapide de montée de la pression aval nous indique que la pression initiale imposée en amont est bien supérieure à la pression d'entrée. L'échantillon est probablement endommagé à la vue de la durée de l'essai (moins de 6 heures). Concernant l'évolution de la pression en amont assez rapide (estimée à 4,4 bar.h⁻¹), on peut supposer une fuite. L'augmentation de la pression en aval suit une évolution par paliers avec deux sauts de pression au bout de 30 minutes et de 3 heures d'essai, qui est assez inattendue. Puis cette pression diminue pour tendre vers un palier à environ 26 bar. Cette évolution peut être due à la présence de fuites ou à l'endommagement. Cependant, on ne sait pas réellement expliquer cette variation inhabituelle à l'heure actuelle.

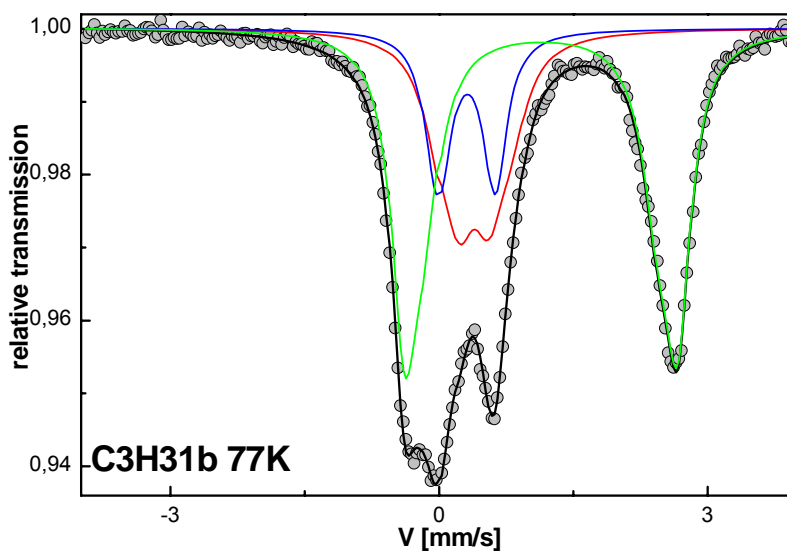
Annexes Chapitre 9

I/ Cellule utilisée pour la saturation en atmosphère inerte

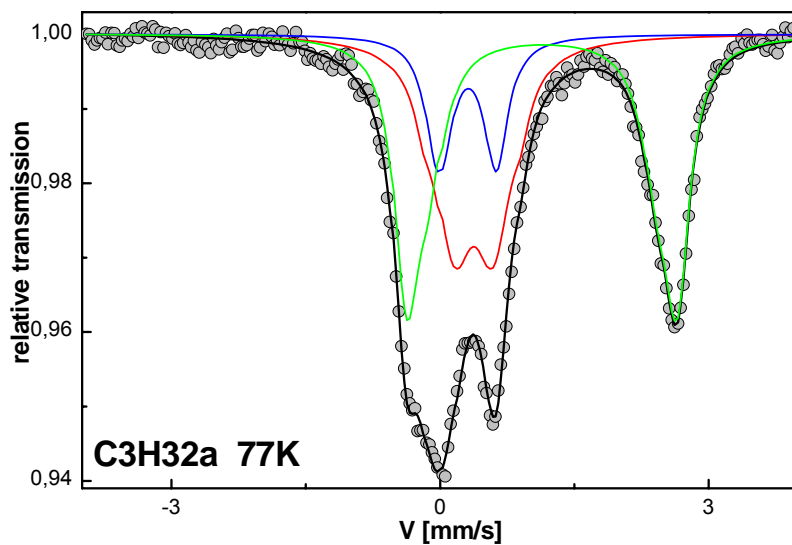


Photographie de la cellule utilisée pour la saturation des échantillons de Callovo-Oxfordien sous atmosphère inerte avec $P_{N_2} \approx 2$ bar

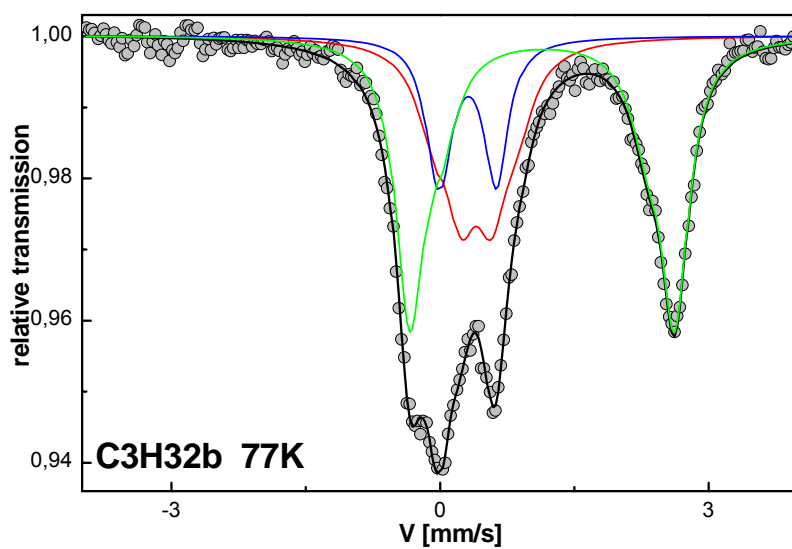
II/ Spectres Mössbauer du ^{57}Fe enregistrés à $T = 77\text{K}$ pour les échantillons de COx saturés sous atmosphère inerte après les essais de perméation



Spectre Mössbauer du ^{57}Fe enregistré à $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ et à 77K de l'échantillon C3H31b après réaction avec $\text{H}_2(\text{g})$ (doublet vert : Fe(II) (HS) , doublet bleu : Fe(II) (BS) et doublet rouge : Fe(III) (HS))



Spectre Mössbauer du ^{57}Fe enregistré à $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ et à 77K de l'échantillon C3H32a après réaction avec $\text{H}_2(\text{g})$ (doublet vert : Fe(II) (HS), doublet bleu : Fe(II) (BS) et doublet rouge : Fe(III) (HS))



Spectre Mössbauer du ^{57}Fe enregistré à $\pm 3 \text{ mm.s}^{-1}$ et à 77K de l'échantillon C3H31b après réaction avec $\text{H}_2(\text{g})$ (doublet vert : Fe(II) (HS), doublet bleu : Fe(II) (BS) et doublet rouge : Fe(III) (HS))

Curriculum Vitae

Mathilde DIDIER

E-mail: mathilde.didier88@gmail.com

Birth: January 7, 1985, Gérardmer (France)

Ph.D. in Geochemistry and Gas Transfer in Shale Engineer in Chemistry

EDUCATION

2012 :	Ph.D. in Geochemistry - ANDRA/ ISTerre / CEA in Grenoble, France.
2009 :	Engineer in Chemistry – National School of Chemical Science and Engineering: Chimie ParisTech, Paris, France.
2007 :	First year of Master of Physics and Molecular Chemistry , Henri Poincaré University, Nancy, with first class honors, ranked 3rd out of 30.
2006 :	Bachelor of Science degree in Chemistry and Physics , Henri Poincaré University, Nancy, with first class honors, ranked 1 st , out of 35.

PUBLICATIONS AND AREA OF EXPERTISE

Publications	1 publication in ES&T (2012), 2 papers submitted in Applied Clay Science and Applied Geochemistry (2012) 5 oral communications and 1 poster presentation at international and national conferences (ANDRA 2010 & 2012, Interpore 2011, Goldschmidt 2011, EAGE 2012, Transfert 2012)
Area of Expertise	- Porous media and Nanomaterials characterization (BET, XRD, SEM, TGA-DSC) - Gas transfer by advection/diffusion in confined cell (set up and GC-MS coupling) - Gas sorption in Shale; Application to H ₂ in Nuclear waste geological disposal and CH ₄ shale gas (reactor set ups and GC coupling) - Analytics (⁵⁷ Fe Mössbauer spectrometry, ICP, NMR, Sievert technique, BET, Gas Chromatography, first experience in Neutron Scattering)

EMPLOYMENT

2009-2012 :	ANDRA (French Nuclear waste Disposal Agency) doctoral candidate , ISTerre and CEA/LITEN/DTNM/LCSN, Grenoble. "Study of the reactive transfer of hydrogen gas within clayrock for nuclear waste storage application".
February-July 2009 :	Internship at EDF R&D company , Moret/Loing (77), France. "Study of anion exchange on resins used in Pressurized Water Reactor"
March-August 2008:	Engineer internship at AGFA Graphics , Mortsel, Belgium. "Study of a new kind of printing technology in physics and analytics department. Use of NMR and UV-VIS spectroscopy".
August 2007 :	Technician internship: Chrono-Ecology research laboratory: an archaeology laboratory, CNRS, Besançon, "Palynologic preparation: pollen extraction of excavations".
May-June 2007 :	Research internship at S.U.C.R.E.S (Sugars, Use in Complexation, REcognition and Synthesis) research institute, CNRS, Henri Poincaré University, Nancy. "Synthesis of fluoridated sugar for radiochemistry. Use of ¹ H, ¹³ N NMR, Mass Spectrometry, Infrared Spectroscopy".

OTHER SKILLS/RESPONSIBILITIES

Languages :	French (native), English (fluent), German (working knowledge)
Diploma :	French driving license, First Aid certificate, Sailing instructor certificate, Boat licence.
Sports :	Windsurfing French Windsurfing championships, Badminton, Volleyball, VTT, Skiing...
Associations:	Member of "GEMSA" (Mountain Association) and "ASG Voile" (sailing association)